

10-0199080

Korean Patent No. 10-0199080

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

Publication date: June 15, 1999

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>  
H01M 4/24

(45) 공고일자 1999년06월15일  
(11) 등록번호 10-0199080  
(24) 등록일자 1999년03월03일

(21) 출원번호	10-1995-0036531	(65) 공개번호	특1996-0015977
(22) 출원일자	1995년10월21일	(43) 공개일자	1996년05월22일
(30) 우선권 주장	94-256418 1994년10월21일 일본(JP) 95-260377 1995년10월06일 일본(JP)		

(73) 특허권자 캐논 가부시끼가이샤 미따라이 하지메  
일본 도쿄도 오오따구 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고

(72) 발명자 가와까미 소이찌로  
일본국 도쿄도 오오따구 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내  
미시나 신야  
일본국 도쿄도 오오따구 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내  
고바야시 나오야  
일본국 도쿄도 오오따구 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내  
마시오 마사아  
일본국 도쿄도 오오따구 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내  
구영창, 장수길, 주성민

(74) 대리인

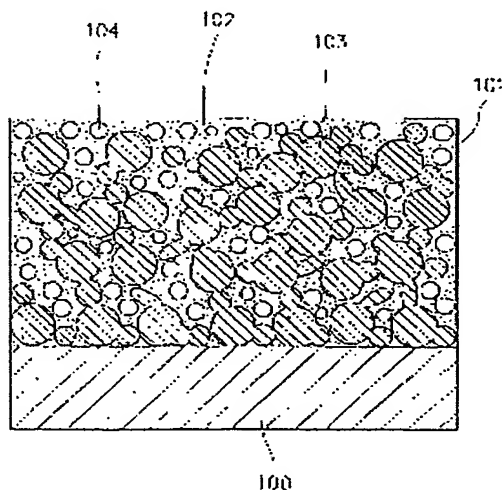
심사관 : 양민권

(54) 재충전식 전지를 위해 내부에 분산된 다수의 기공들을 갖는 애노드 활성 물질 유지 본체를 갖는 애노드, 상기 애노드가 구비된 재충전식 전지 및 상기 애노드 제조 공정

요약

애노드, 캐소드, 상기 애노드와 캐소드 간에 배치된 분리자, 및 상기 애노드 및 상기 캐소드와 접촉하도록 배치된 전해질 또는 전해질 용액을 포함하는 높은 신뢰성을 가진 재충전식 전지에 있어서, 상기 애노드에, 가) 전기 전도성 물질, 및 전지 반응에 기여하는 이온은 통과시키지만 충전동작시 배치되는 애노드 활성 물질을 통과시키지 않는 특성이 있는 나) 절연체 또는 반도체 물질을 포함하는 애노드 활성 물질 유지 본체를 제공하고, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체가 다공성 비가 10% 이상으로 다수의 기공을 갖도록 한 것을 특징으로 한다.

도표도



## 명세서

### [발명의 명칭]

재충전식 전지를 위해 내부에 분산된 다수의 기공들을 갖는 애노드 활성 물질 유지 본체를 갖는 애노드, 상기 애노드가 구비된 재충전식 전지 및 상기 애노드 제조 공정

### [도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따른 재충전식 전지용 애노드(anode)의 예를 도시하는 개략적인 단면도.

제2도는 본 발명에 따른 재충전식 전지의 예에 대한 구성을 도시하는 개략적인 다이어그램.

제3도는 본 발명에 따른 단일층 시스템(single-layer system) 플랫(flat)형 재충전식 전지의 예를 도시하는 개략적인 단면도.

제4도는 본 발명에 따른 나선 모양으로 감긴(spiral-wound) 원통형 재충전식 전지의 예를 도시하는 개략적인 단면도.

### \* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

100 : 애노드 콜렉터	101 : 애노드 활성 물질 유지 본체
102 : 절연 또는 반도체 물질	103 : 전기 전도성 물질
104 : 기공	201 : 애노드
202 : 캐소드	203 : 전해질
204 : 분리자	205 : 애노드 단자
206 : 캐소드 단자	300 : 애노드 콜렉터
301 : 애노드 활성 물질	302 : 애노드
303 : 캐소드 활성 물질	304 : 캐소드 콜렉터
305 : 애노드 단자(또는 애노드 캡)	306 : 캐소드 캔
307 : 분리자 및 전해질(또는 전해질 용액)	
308 : 캐소드	310 : 절연 패킹
311 : 절연 플레이트	

### [발명의 상세한 설명]

본 발명은 재충전식 리튬 전지 및 재충전식 아연-직렬 전지(이러한 재충전식 전지들은 본 명세서에서 간단히 재충전식 전지로서 언급된다)와 같은 재충전식 전지의 애노드로서 바람직하게 사용될 수 있는 개선된 애노드에 관한 것으로서, 상기 애노드는 콜렉터(collector)와 상기 콜렉터 상에 배치된 애노드 활성 물질 유지 본체(anode active material-retaining body)를 포함하며, 상기 애노드 활성 물질 유지는 특정 절연체 또는 반도체 물질로 구성된 홀과 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산된 전기 전도성 물질을 포함하고, 내부에 간격을 갖도록 분산된 다수의 기공(pore)들을 갖고, 또 상기 애노드 활성 물질 유지 본체는 충전 및 방전 주기 반복시 팽창과 수축을 반복할 때에 또는 깨지지 않도록 하는 완충(cushioning) 특성을 갖는다.

또한, 본 발명은 언제나 매우 안전하며, 충전 및 방전 사이클의 반복시 리튬 또는 아연의 덴드리이트(dendrite, 나무가지 형태의 돌기)의 생성 또는 성장을 방지하면서 뛰어난 전지 성능을 안정적으로 나타내는 애노드가 구비된 재충전식 전지로서, 상기 사이클 수명(cycle life)이 충분히 긴(바꾸어 말하면, 연장된 충전 및 방전 사이클 수명을 갖는) 재충전식 전지에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 애노드를 제조하는 공정에 관한 것이다.

최근, 대기의 CO<sub>2</sub> 증가에 기인한 이른바 온실 효과(greenhouse effect) 때문에 지구의 온도가 증가할 것으로 예측되어 왔다.

증기력(steam-power) 발생의 경우, 증가된 전력 공급에 대한 사회적 요구에 순응하기 위하여 전력 생산용으로 소모되는 석탄 또는 석유로 표현되는 화석 연료의 양은 계속 증가되어 왔으며, 이와 함께 증기력 발생 공장으로부터 소모된 개스(fume)의 양도 대기의 이산화탄소 개스와 같은 온실 효과를 야기하는 개스 물질을 증가시킴에 따라 계속 증가되어 왔다. 이는 지구 온난화 현상(earth-warming phenomenon)으로 나타났다. 앞으로의 계속적인 발전으로부터 상기 지구 온난화 현상을 방지하기 위하여, 몇몇 국가에서는 새로이 증기력 발생 공장을 설립하는 것을 규제하려는 경향을 띤다.

이러한 상황 하에서, 전력 발생기를 효과적으로 사용하기 위하여 이른바 부하 조절(load leveling)이라 불리는 조치(conducting)들이 제안되어 왔는데, 이 경우 재충전식 전지들은 보통의 가정에 설치되며, 야간에 사용되지 않는 잉여 전력(surplus power), 즉 이른바 덤프 전력(dump power)이라 불리는 전력이 상기 재충전식 전지에 저장되므로써 상기 전력에 대한 요구가 증가하는 대낮에 그와 같은 전력들이 공급되고, 이에 따라 상기 전력 발생기가 부하면에서 조절된다.

최근, 어떠한 공기 오염(air pollution) 물질도 소모하지 않으며 환경에 대해 적은 영향을 주는 전기 차량(electric vehicle)들이 개발되었는데, 이들은 가솔린 연료 차량들과 디젤 전기 차량들을 대체시킬 것으로 기대된다. 그와 같은 전기 차량을 위하여, 상기 차량에서 효과적으로 사용될 수 있는 고에너지 밀도

를 갖는 고성능 재충전식 전지를 개발하는 것이 점점 더 요구되어 왔다.

이와는 별도로, 작은 개인용 컴퓨터, 워드 프로세서, 비디오 카메라 및 휴대용 전화와 같은 휴대용 장비를 위하여 전원으로 사용가능한 소형, 경량, 고성능의 재충전식 전지를 개발하는 것도 점점 더 요구되어 왔다.

또한, 덩크 전력이 재충전식 전지에 저장될 수 있고, 그에 따라 상기 저장된 전력이 전력 공급에 대한 요구에 따라 공급될 수 있도록 태양 전지에 의해 발생된 전력뿐만 아니라 풍력 발전기(aerogenerator) 또는 수력 발전기(wave activated power generator)에 의하여 발생된 전력에 대한 부하 조절을 이룰 수 있는 고성능 재충전식 전지를 실현시키는 것이 점점 더 요구되어 왔다.

그와 같은 재충전식 전지로서, 충전 동작시 전지 반응에서 탄소 원자에 의하여 제공되는 6-부재 네트워크 평면(six-membered network plane)에 대한 삽입물(intercalation)에 리튬 원자를 삽입할 수 있는 흑연과 같은 탄소 물질이 애노드 재료로서 사용되며, 상기 충전 동작시 전지 반응에서 상기 삽입물로부터 상기 리튬 이온을 빼내는 것(deintercalating)이 가능한 리튬 삽입 합성물(lithium intercalation compound)이 캐소드 재료로서 사용된 다양한 혼물리자(rocking chair)형 리튬 이온 전지들이 제안되어 왔다. 그들 중 몇몇은 실제 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 리튬 이온 전지들 중 어떤 것에서도, 상기 애노드에 의하여 삽입될 수 있는 리튬의 이론적 양은 단지 탄소 원자당 1/6의 양이다. 만일 상기 애노드에 의하여 삽입된 리튬의 양이 상기 이론적 양보다 크도록 만들려고 한다면, 리튬은 상기 충전 동작 동안 상기 애노드 상에 덴드라이트 상태로(즉, 돌기 형태로) 피착되며, 이에 따라 상기 충전 및 방전반복시 상기 애노드와 상기 캐소드간에 내부 쇼트(internal-short)를 결과적으로 야기함으로써 충분한 충전 및 방전 사이클 수명을 이룰 수 없다는 피할 수 없는 문제가 수반된다.

따라서, 선행 리튬 이온 전지의 구성에 기초해서는, 리튬 물질이 상기 애노드로서 사용되는 1차 전지와 유사한 전기 용량과 에너지 밀도를 갖는 바람직한 재충전식 전지를 얻을 수 없다.

금속 리튬이 상기 애노드로서 사용된 재충전식 리튬 전지가 제안되었다. 그러나, 그와 같은 재충전식 전지는 충전 및 방전 사이클 수명이 매우 짧기 때문에 아직은 실제로 사용가능한 전지로서 실현되지 않았다. 이러한 주 이유(main reason)는 상기 리튬이 전해액을 형성하도록 전해질 용액(electrolyte solution)에 포함된 물 또는 유기 용매(organic solvent)와 같은 불순물과 반응하며, 상기 전해액 형성은 상기 리튬이 충전 동작 동안 덴드라이트를 생성하도록 야기함으로써 충전 및 방전 주기 반복시 상기 애노드와 캐소드간에 내부 쇼트를 가져오고, 그 결과 상기 재충전식 전지의 충전 및 방전 사이클 수명이 매우 짧아진다고 보통 여겨진다. 이제 상술된 바와 같이, 상기 리튬 덴드라이트가 일단 형성되어야 하는 때에는, 상기 덴드라이트는 상기 충전 동작시 점차적으로 성장하는 것을 피할 수 없으며, 결과적으로 상기 애노드와 상기 캐소드간에 내부 쇼트를 야기시킨다. 상기 애노드가 상기 캐소드와 내부적으로 쇼트된 때에는, 상기 전지가 히팅(heating)되거나 또는 상기 전해 용매가 가스 발생 물에 의하여 분해되며 따라서 상기 전지의 내부 압력이 증가하게 되는 문제가 수반되도록 상기 내부적으로 쇼트된 위치에서 상기 전지가 갖고 있는 에너지가 순간적으로 소모된다. 이러한 문제들은 상기 재충전식 전지의 손상 또는/및 상기 전지의 수명(lifetime)을 감소시키는 결과를 가져온다.

상기 리튬이 상기 전해액에 포함된 물 또는 유기 용매와 반응하는 것을 억제함으로써 리튬 덴드라이트가 생성되기 어렵도록하기 위한 재충전식 리튬 전지를 위한 애노드로서 리튬-알루미늄 합금을 사용하는 방식이 제안되었다. 그러나, 이러한 방식은 상기 리튬 합금이 나선 형태로 감기가 어려우므로 나선형으로 감긴 원통형 재충전식 전지를 만드는 것이 어렵기 때문에 재충전식 전지를 위한 바람직한 충전 및 방전 사이클 수명을 얻을 수 없으며, 재충전식 전지를 만든 경우에도 금속 리튬이 상기 애노드로서 사용된 1차 전지의 에너지 밀도와 유사한 바람직한 에너지 밀도를 얻을 수 없다.

그런데, 일본국 미심사 특허 공보 제13264/1988(이하에서는 문헌 1로서 참조한다), 제47381/1993(이하에서는 문헌 2로서 참조한다) 또는 제190171/1993(이하에서는 문헌 3으로 참조한다)는 상기 애노드가 리튬 합금에 의하여 구성된 비수용성(non-aqueous) 직렬 재충전식 전지를 개시한다. 특히, 이러한 문헌 중 상기 문헌 3은 사이클 수명과 저장된 후의 사이클 특성을 특정도 개선하는 것을 목적으로 하는 비수용성 직렬 전지를 개시하는데, 상기 전지의 애노드는 상기 애노드 활성 물질로서 바나듐(vanadium), 크롬(chromium) 또는 티타늄(titanium)과 같은 알루미늄보다 전기화학적보다 보다 뛰어난 알루미늄-망간(manganese) 및 리튬을 포함하는 물질에 의하여 구성되며, 상기 리튬을 갖는 상기 합금의 활성측(active site)은 반응이 국부적으로 발생하는 것을 방지하도록 증가된다.

또한, 일본국 미심사 특허 공보 제114057/1988(이하에서는 문헌 4로서 참조된다)은 상기 충전 및 방전 특성을 개선하는 것을 목적으로 하는 비수용성 직렬 재충전식 전지를 개시하는데, 상기 전지의 애노드는 리튬-알루미늄 합금을 포함하는 네가티브(negative) 물질과 리튬으로 합금될 수 있는 섬유성(fibrous) 금속 및 섬유성 알루미늄으로 구성된 혼합 소결(燒結) 본체(sintered body of mixture)를 포함하는 기본 구성 물에 의하여 구성된다.

또한, 일본국 미심사 특허 공보 제234585/1993(이하에서는 문헌 5로서 참조된다)은 충전 효율이 개선되고 상기 전지 사이클 수명이 연장되도록 덴드라이트의 생성을 최소화시키는 것을 목적으로 하는 비수용성 직렬 재충전식 전지를 개시하는데, 상기 전지의 애노드는 리튬 금속으로 구성된 부재에 의하여 구성되는데, 이에 따라 표면 상에 균일하게 피착된 분말(powdery) 금속[이는 상기 리튬 금속과 금속간 화합물(intermetallic compound)을 형성하기 어렵게 한다]을 갖게 된다.

그러나, 상기 위의 문헌 1 내지 5에 개시된 재충전식 전지들의 어떠한 것도 상기 충전 및 방전들이 오랜 시간 동안 번갈아 반복되는 때에, 상기 애노드가 상기 구성물의 제거 또는 깨짐을 종종 겪도록 반복적으로 팽창 및 수축한다는 문제점을 여전히 갖는데, 이러한 경우 덴드라이트의 생성 또는 성장은 충분히 방지될 수 없고, 결과적으로 상기 재충전식 전지의 전류 복원 성능(current collecting performance)이 나빠지게 된다.

위에 언급한 문헌 이외에도, 응용 전자화학 저널(Journal of Applied Electrochemistry, 이하에서는 문헌 6으로 참조된다), 22, 620 페이지 내지 627페이지(1992)에서는 애칭 처리가 가해진 표면을 갖는 알루미늄

박(aluminum foil)로 애노드가 구성된 재충전식 리튬 전지가 개시된다. 그러나, 상기 문헌 6에 개시된 재충전식 리튬 전지는 상기 충전 및 방전 사이클이 통상의 재충전식 전지에 대하여 실제로 행해지는 수만큼 반복되는 때에는 상기 충전 및 방전들이 번갈아 반복될 때에 상기 알루미늄박이 깨지도록 반복적으로 팽창 및 수축함으로써, 결과적으로 전류 복원 성능의 감소가 야기된다는 문제점을 필연적으로 수반한다는 점에서 문제점을 갖는데, 이때 덴드라이트의 성장이 반드시 발생한다.

따라서, 상기 문헌 1 내지 6에 개시된 어떠한 재충전식 전지들도 해결이 요구되는 몇몇의 문제점들을 여전히 수반한다.

종래의 재충전식 리튬 전지에서 상기 상층은 종래의 니켈-마연 전지를 포함하는 재충전식 마연 직렬 전지, 재충전식 마연-산소(또는 마연-공기(air)) 전지 및 재충전식 브롬-마연 전지에서의 상황과 유사하다. 즉, 이러한 마연 직렬 전지를 가운데 어떠한 것에서도, 재충전식 리튬 전지에서 덴드라이트가 발생하는 것과 관련된 선행 문제점들이 필연적으로 종종 발생하며, 따라서 고에너지 밀도 및 연장된 사이클 수명을 얻기 힘들다.

따라서, 에너지 밀도(또는 충전 에너지 밀도)가 크며 충전 및 방전 사이클 수명이 충분히 긴 개선되고 신뢰도가 높은 재충전식 전지를 제공하는 것이 점점 더 요구되어 왔다.

본 발명의 목적은 공지된 재충전식 전지들에서 발견된 선행 문제점들을 제거하고 그와 같은 문제들을 갖지 않는 개선된 애노드를 갖는 재충전식 전지를 제공하려는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 특정 애노드 활성 물질 유지 본체를 포함하며, 내부저항도 뿐만 아니라 전류 손실이 적고, 덴드라이트 생성 또는 성장의 문제점을 갖지 않으며, 또 에너지 밀도가 높고 사이클 수명(즉, 충전 및 방전 사이클)은 충분히 연장된 큰 전기적 용량을 갖는 신뢰도가 높고 고성능인 재충전식 전지를 제공할 수 있는 재충전식 전지의 개선된 애노드를 제공하려는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 내부에 간격을 갖도록 분산된 다수의 기공들을 갖는 특정 애노드 활성 물질 유지 본체를 포함하며, 충전 동작시 내부의 애노드 활성 물질의 많은 양을 효과적으로 피착시켜 유지가능하고, 충전 및 방전 사이클 반복시 팽창 및 수축할 때에 파괴되거나 깨지지 않도록 완충 특성을 갖고, 덴드라이트의 생성 또는 성장의 문제점을 갖지 않고, 에너지 밀도가 높고 사이클 수명이 충분히 연장된 큰 전기적 용량을 갖는 신뢰도가 높고 고성능 재충전식 전지를 제공하는 것이 가능하게 하는 재충전식 전지용 애노드를 제공하려는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 콜렉터와 상기 콜렉터 상에 배치된 애노드 활성 물질 유지 본체를 포함하되, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체는 (a) 전지 반응에 기여하는 이온(ion)이 통과하는 것을 허용하나, 충전 동작시 피착된 애노드 활성 물질은 통과하는 것을 실질적으로 허용하지 않는 특성을 갖는 절연체 또는 반도체 물질(이러한 절연 물질과 반도체 물질들은 아래에서는 절연체 또는 반도체 물질로서 총체적으로 언급된다), 및 (b) 상기 절연체 또는 반도체 물질(a)에 의하여 덮일 수 있도록 상기 절연체 또는 반도체 물질(a) 내에 분산된 전기 전도성 물질을 포함하는 층(layer)을 포함하며, 상기 층은 내부에 간격을 갖고, 통 분산된 다수의 기공을 갖고, 상기 기공들은 애노드 활성 물질이 충전 동작시 내부에 피착되어 유지되는 것을 허용하고, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체는 충전 및 방전 사이클 반복시 팽창 또는 수축할 때 상기 본체가 파괴되거나 깨지지 않도록 완충 특성을 갖고, 덴드라이트 생성(generation) 또는 성장(growth)으로부터 자유롭고, 상기 애노드는 내부 저항뿐만 아니라 전류 손실도 적으며, 에너지 밀도가 크고 사이클 수명이 충분히 긴 큰 전기적 용량을 갖는 신뢰도가 높은 고성능 재충전식 전지를 제공하는 것이 가능하게 하는 재충전식 전지용 개선된 애노드를 제공하려는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 상술된 애노드가 구비되며, 에너지 밀도가 크고 사이클 수명이 충분히 긴 큰 전기적 용량을 갖는 신뢰도가 높은 고성능인 재충전식 전지를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 상술된 애노드가 구비되고, 큰 전기적 용량을 갖고, 긴 기간의 시간 동안 충전 및 방전 이 번갈아 반복되는 때에도 덴드라이트의 생성과 성장의 문제점을 갖지 않고, 또 열화되지 않고 뛰어난 전류 복원 성능을 나타내는 신뢰도가 높고 고성능인 재충전식 전지를 제공하려는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 에너지 밀도가 크고 사이클 수명이 충분히 긴 큰 전기적 용량을 갖고, 애노드(또는 음의 전극), 분리자(separator), 캐소드(또는 양의 전극), 전해질 또는 전해질 용액 및 하우징(housing)을 포함하되, 상기 애노드는 콜렉터 및 상기 콜렉터에 피착된 애노드 활성 물질 유지 본체를 포함하며, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체는 (a) 전지 반응에 기여하는 이온이 통과하는 것을 허용하나, 충전 동작시 피착된 애노드 활성 물질은 통과하는 것을 실질적으로 허용하지 않는 특성을 갖는 절연체 또는 반도체 물질, 및 (b) 상기 절연체 또는 반도체 물질(a)에 의하여 덮일 수 있도록 상기 절연체 또는 반도체 물질(a) 내에 분산된 전기 전도성 물질을 포함하는 층(layer)을 포함하며, 상기 층은 내부에 간격을 갖도록 분산된 다수의 기공을 갖고, 상기 기공들은 애노드 활성 물질이 충전 동작시 내부에 피착되어 유지되는 것을 허용하고, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체는 충전 및 방전 사이클 반복시 팽창 또는 수축할 때 상기 본체가 파괴되거나 깨지지 않도록 완충 특성을 갖고, 덴드라이트 생성 또는 성장의 단점을 갖지 않고, 상기 애노드는 내부저항뿐만 아니라 전류 손실도 적으며, 덴드라이트의 생성 또는 성장의 문제점을 갖지 않는 신뢰도가 높고 고성능인 재충전식 전지를 제공하려는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 콜렉터 및 상기 콜렉터에 피착된 애노드 활성 물질 유지 본체를 포함하며, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체는 (a) 전지 반응에 기여하는 이온이 통과하는 것을 허용하나, 충전 동작시 피착된 애노드 활성 물질은 통과하는 것을 실질적으로 허용하지 않는 특성을 갖는 절연체 또는 반도체 물질, 및 (b) 상기 절연체 또는 반도체 물질(a)에 의하여 덮일 수 있도록 절연체 또는 반도체 물질(a) 내에 분산된 전기 전도성 물질을 포함하는 층(layer)을 포함하며, 상기 층은 내부에 간격을 갖도록 분산된 다수의 기공을 갖는 재충전가능한 전지용 애노드를 제조하는 공정으로서; 상기 콜렉터로서 작용가능한 기판을 제공하는 단계; (i) 전기 전도성 물질, (ii) 전지 반응에 기여하는 이온(ion)이 통과하는 것을 허용하나, 충전 동작시 피착되는 애노드 활성 물질은 통과하는 것을 실질적으로 허용하지 않는 특성을 갖는 절연체 또는 반도체 물질, 및 (iii) 상기 기공들을 형성가능한 물질로 구성된 화합물(composition)을 제공하는 단계; 상기 기판 상에 피복(coat)을 형성하도록 상기 기판의 표면 상으로 상기 화합물을 인가하는

단계: 및 상기 피복 내에 간격을 갖도록 분산된 다수의 기공들을 형성하기 위하여 피복 내에 포함된 상기 물질(ii)을 제거함으로써, 상기 기판 상에 상기 애노드 활성 물질 유지 본체를 형성하는 단계를 포함하는 공정을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 애노드, 분리자, 캐소드, 전해질 또는 전해질 용액 및 하우징을 포함하되, 상기 애노드는 콜렉터 및 콜렉터에 피착된 애노드 활성 물질 유지 본체를 포함하며, 애노드 활성 물질 유지 본체는 (a) 전지 반응에 기여하는 이온이 통과하는 것을 허용하나, 충전 동작시 피착된 애노드 활성 물질은 통과하는 것을 실질적으로 허용하지 않는 특성을 갖는 절연체 또는 반도체 물질, 및 (b) 상기 절연체 또는 반도체 물질(a)에 의하여 덮일 수 있도록 상기 절연체 또는 반도체 물질(a) 내에 분산된 전기 전도성 물질을 포함하는 층(layer)을 포함하며, 상기 층은 내부에 간격을 갖도록 분산된 다수의 기공을 갖는 재충전식 전지를 제조하는 공정으로서; 상기 콜렉터로서 작용가능한 기판을 제공하는 단계; (i) 전기 전도성 물질, (ii) 전지 반응에 기여하는 이온이 통과하는 것을 허용하나, 충전 동작시 피착되는 애노드 활성 물질은 통과하는 것을 실질적으로 허용하지 않는 특성을 갖는 절연체 또는 반도체 물질, 및 (iii) 상기 기공들을 형성가능한 물질로 구성된 화합물을 제공하는 단계; 상기 기판 상에 피복을 형성하도록 상기 기판의 표면 상으로 상기 화합물을 인가하는 단계; 및 상기 피복 내에 간격을 갖도록 분산된 다수의 기공들을 형성하기 위하여 피복 내에 포함된 상기 물질(ii)을 제거하는 단계를 포함하는 상기 애노드 형성 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 공정을 제공하는 것이다.

본 발명에서 상기 용어 재충전식 전지는 재충전식 리튬 전지 및 아연-직렬 재충전식 전지를 포함한다. 본 명세서에서 아연-직렬 전지란 재충전식 니켈-아연 전지, 재충전식 아연-산소 전지 및 재충전식 브롬-아연 전지를 포함한다.

본 발명은 종래 기술의 선행 문제점을 제거하고 상술된 목적들을 달성하려는 것이다.

본 발명인은 종래의 재충전식 전지의 문제점들을 갖지 않는 신뢰도가 높고 고성능인 재충전식 전지를 달성하기 위하여 실험들을 통하여 광범위한 연구를 하였다.

그 결과, 콜렉터와 전기적 접촉을 갖도록 배치된 특정 애노드 활성 물질 유지 본체를 갖되, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체는 전지 반응에 기여하는 이온이 통과하는 것을 허용하나, 충전 동작시 피착된 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질은 통과하는 것을 실질적으로 허용하지 않는 특성을 갖는 특정 절연체 또는 반도체 물질, 및 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 덮일 수 있도록 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산된 전기 전도성 물질로 구성된 층을 포함하며, 10% 이상의 기공률(porosity rate)로 내부에 간격을 갖도록 분산된 다수의 기공들을 갖도록 재충전식 전지용 상기 애노드가 설계되는 때에는, 그에 따라 설계된 상기 애노드를 사용함으로써 종래의 재충전식 전지의 문제점들을 갖지 않는 신뢰도가 높고 고성능인 재충전식 전지를 얻을 수 있다는 사실을 알 수 있다.

본 발명은 상기 발견에 기초되어 이루어 졌다. 본 발명의 중요한 특징은 재충전식 전지를 위한 개선된 애노드에 있다. 본 발명에 따른 상기 애노드의 전형적인 예는 콜렉터 및 상기 콜렉터에 피착된 애노드 활성 물질 유지 본체를 포함하되, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체는 전지 반응에 기여하는 이온이 통과하는 것을 허용하나, 충전 동작시 피착된 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질은 통과하는 것을 실질적으로 허용하지 않는 특성을 갖는 특정 절연체 또는 반도체, 및 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 덮일 수 있도록 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산된 전기 전도성 물질로 구성된 층을 포함하며, 상기 전도성 물질은 상기 콜렉터와 전기적으로 접촉되고, 10% 이상의 기공률로 상기 층내에 간격을 갖도록 분산된 다수의 기공들을 갖으며, 상기 기공들은 애노드 활성 물질이 충전 동작시 내부에 피착되어 내부의 상기 애노드 활성 물질이 내부에 유지되도록 허용하는 것이 가능하다. 또한, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체에 간격을 갖도록 분산된 상기 기공들은 상기 애노드가 상기 충전 및 방전 사이클 반복시 반복적으로 팽창 및 수축되는 때에도 파괴되거나 깨지지 않도록 상기 애노드에 완충 특성을 제공하는 역할을 한다.

본 발명의 기공은 전지 반응에 기여하는 이온이 통과하는 것을 허용하는 크기의 공간을 갖는다. 상기 기공은 상기 조건이 만족되는 한 적절한 형태일 수 있다. 예를 들어, 상기 기공은 원형(round form), 타원형(elliptical form) 및 상기 형태들 중 임의의 형태에 대한 변형된 형태의 모양일 수 있다.

본 발명의 기공률이라는 용어는 콜렉터를 제외한 상기 애노드 활성 물질 유지 본체의 전 용적에 대한 모든 기공들에 의하여 제공되는 용적 용량(volumetric capacity)을 의미한다.

본 발명에 따른 상기 애노드의 양호한 실시예에서, 상기 전기 전도성 물질은 상기 콜렉터와 전기적으로 접촉되도록 서로 접촉되면서 이와 동시에 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산된 다수의 아일랜드(island)들을 갖도록 구성되며, 상기 기공들은 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 또는 상기 아일랜드에 근접된 위치 내에 간격을 갖도록 배치된다.

본 발명에 따라 그와 같이 구성된 상기 애노드는 증가된 비표면적(specific surface area)을 갖는다. 또한 본 발명에 따른 상기 애노드에서는, 충전 동작시 각각의 기공 내에 피착되는 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질은 전해질과 직접 접촉하는 경우를 실질적으로 피할 수 있다. 이러한 이유로, 본 발명에 따른 상기 애노드는 전기력선들이 전지의 상기 애노드의 제한된 위치에 집중되며, 피착된 애노드 활성 물질이 전해질에 포함된 불순물과 접촉하여 반응함으로써, 결과적으로 리튬 또는 아연 덴드라이트의 생성과 성장을 야기한다는 동래 재충전식 전지의 빈번한 문제점들을 갖지 않는다. 특히, 본 발명에 따른 상기 애노드에서는, 리튬 또는 아연 덴드라이트가 생성되는 것이 효과적으로 방지되거나, 만일 상기 덴드라이트가 발생되어야만 한다면, 그 성장이 효과적으로 방지된다.

또한, 상술된 바와 같이, 본 발명에 따른 상기 애노드는 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질이 내부에 피착되어 충전 동작시 유지되는 상술된 기공들을 갖는다. 또한, 상술된 기공들을 갖기 때문에, 상기 애노드는 충전 및 방전 사이클 반복시 팽창 또는 수축되는 때에도 파괴되거나 깨지지 않고 언제나 바람직한 상태로 유지되도록 구조적으로 안정된다. 특히, 상기 애노드는 상기 애노드 활성 물질의 피착에 기인하여 팽창되는 때에 깨지지 않는다. 따라서, 상기 애노드는 긴 기간의 시간 동안 상기 충전 및 방전 사이클이 반복되는 때에도 열화되지 않고 재충전식 전지의 애노드로서 바람직한 성능을 언제나 나타낸다.

따라서, 본 발명에 따른 상기 애노드를 사용하는 것은 에너지 밀도가 충분히 크고 사이클 수명(즉, 충전 및 방전 사이클)이 충분히 길며 신뢰도가 높고 고성능인 재충전식 전지를 얻는 것을 가능하게 한다.

본 발명에서, 상기 애노드의 애노드 활성 물질 유지 본체에 포함된 전기 전도성 물질은 분말(powdery) 전기 전도성 물질 또는 섬유성(fibrous) 전기 전도성 물질과 같은 큰 비표면영역을 갖는 전기 전도성 물질인 바람직하다. 이렇게 함으로써, 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질을 피착시킬 때의 전류 밀도(즉, 상기 전기 전도성 물질로 흐르는 전류의 밀도)가 획기적으로 감소된다. 상기 전류 밀도가 커질수록 상기 활성 물질이 덴드라이트 내부로 성장할 확률이 더 커진다는 것이 공지되어 있다. 본 발명은 이러한 문제점을 갖지 않는다. 즉, 상기 전류 밀도가 상술된 바와 같이 획기적으로 감소되며, 그 결과로서 리튬 또는 아연 덴드라이트가 생성되는 것이 효과적으로 방지되며, 만일 상기 덴드라이트가 생성되어도 한다면, 그 성장이 효과적으로 방지된다.

또한 이러한 경우, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체의 절연체 또는 반도체 물질은 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질의 파장을 야기하도록 충전 동작 반복시 반복적으로 팽창되는 때에도 탈착되지 않는다. 이는 상기 전기 전도성 물질이 상술된 바와 같이 큰 비표면영역을 갖기 때문에 상기 전기 전도성 물질의 표면상의 애노드 활성 물질이 매우 얇다는 사실에 기인한다. 이러한 상황(situation)은 상기 애노드가 파괴되거나 또는 깨지지 않고 바람직한 상태로 언제나 유지되므로써, 결과적으로 연장된 충전 및 방전 사이클을 갖는 바람직한 재충전식 전지를 제공하도록 만든다.

본 발명에서는, 흑연과 같은 탄소 물질이 상기 전기 전도성 물질로서 사용된 경우에도 덴드라이트의 생성과 성장이 효과적으로 방지되며, 바람직한 긴 충전 및 방전 사이클 수명을 갖는 바람직한 재충전식 리튬 전지를 얻을 수 있는데, 이는 앞서 설명된 이론적 양보다 많은 양의 리튬을 삽입하려고 하는 때에도 본 발명의 상기 애노드를 구성하는 상기 절연체 또는 반도체 물질이 피착된 리튬이 상기 전해질 용액에 전속되는 것을 억제하기 때문이다. 따라서, 본 발명에 따른 애노드가 구비된 재충전식 전지에서는, 전기적 용량면에서 리튬 이온 전지보다 큰 애노드로서 리튬 금속이 사용된 1차 전지의 에너지 밀도와 유사한 바람직한 에너지 밀도를 얻을 수 있다.

본 발명의 장점들은 재충전식 리튬 전지의 경우뿐만 아니라 재충전식 니켈-아연 전지, 재충전식 아연-산소(또는 아연-공기) 전지, 또는 재충전식 브롬-아연 전지와 같은 아연 직렬 재충전식 전지의 경우에도 제공된다.

다음에서, 본 발명의 제1도 및 제2도를 참조하여 상세히 설명된다.

제1도는 본 발명에 따른 재충전식 전지용 애노드의 전형적인 예를 도시하는 개략적인 단면도이다.

제2도는 본 발명에 따른 재충전식 전지의 예에 대한 구성을 도시하는 개략적인 다이어그램으로, 상기 도면에서는 본 발명에 따른 상술된 애노드, 캐소드, 분리자 및 전해질(또는 전해질 용액)들이 결합된다.

제1도에서, 참조번호(100)은 애노드 콜렉터를, 참조번호(101)은 상술된 애노드 활성 물질 유지 본체를, 참조번호(102)는 전지 반응에 기여하는 이온이 통과하는 것을 허용하나, 충전 동작시 피착된 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질은 통과하는 것을 실질적으로 허용하지 않는 특성을 갖는 절연체 또는 반도체 물질을, 참조번호(103)은 전기 전도성 물질을, 또 참조번호(104)는 기공을 나타낸다.

제1도에 도시된 애노드에서, 상기 층(101)은 상기 애노드 콜렉터(100) 상부에 피착되며, 상기 층(101)은 전해질(또는 전해질 용액)을 도시되지 않음)을 통하여 캐소드(도시되지 않음)의 반대편에 있도록 배치된다.

제1도로부터 명백한 바와 같이, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체인 상기 층(101)은 절연체 또는 반도체 물질(102)에 의하여 덮이면서 상기 층(101) 내에 분산된 다수의 아일랜드들을 갖는 전기 전도성(103)을 포함하되, 상기 아일랜드들은 서로 접촉되고, 상기 콜렉터(100)과 전기적으로 접촉된다. 상기 층(101)은 상기 절연체 또는 반도체 물질(102) 내에서 상기 전기 전도성 물질의 상기 아일랜드들에 근접된 위치 내에 간격을 갖도록 분산된 다수의 기공(104)들을 포함한다. 상기 기공들의 각각은 절연체 또는 반도체 물질에 의하여 둘러싸인 공간(space)을 갖는다.

제2도에서, 참조번호(201)은 제1도 도시된 바와 같은 구성을 갖는 애노드를, 참조번호(202)는 캐소드를, 참조번호(203)은 전해질(또는 전해질 용액)을, 참조번호(204)는 분리자를, 참조번호(205)는 애노드 단자를, 참조번호(206)은 캐소드 단자를, 또 참조번호(207)은 하우징을 나타낸다. 제2도로부터 명백한 바와 같이, 상기 애노드(201)과 상기 캐소드(202)들은 상기 전해질(203)을 접촉하고 서로 반대편에 위치되도록 배치된다. 또한, 상기 분리자(204)는 상기 애노드(201)과 상기 캐소드(202) 간의 내부적 쇼트가 발생하는 것을 방지하도록 상기 양 전극들 사이에 배치된다.

다음에서, 본 발명에 따른 재충전식 전지의 각각의 구성에 대하여 설명한다.

#### [애노드(ANODE)]

본 발명에 따라 재충전식 전지에 배치된 애노드는 콜렉터 및 상기 콜렉터에 피착된 애노드 활성 물질 유지 본체를 포함하되, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체는 (a) 전지 반응에 기여하는 이온이 통과하는 것을 허용하나, 충전 동작시 피착된 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질은 통과하는 것을 실질적으로 허용하지 않는 특성을 갖는 절연체 또는 반도체 물질, 및 (b) 상기 절연체 또는 반도체 물질(a)에 의하여 덮이고 10% 이상의 기공률로 상기 절연체 또는 반도체 물질(a) 내에 간격을 갖도록 분산된 다수의 기공들을 갖고, 절연체 또는 반도체 물질(a) 내에 분산된 전기 전도성 물질을 포함하되, 상기 기공들은 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질이 충전 동작시 내부에 피착되어 유지되도록 허용한다. 또한, 상기 기공들은 상기 애노드가 상기 충전 및 방전 사이클 반복시 반복적으로 팽창 또는 수축되는 때에 파괴되거나 깨지지 않도록 상기 애노드 활성 물질 유지 본체에 완충 특성을 제공하는 역할을 한다.

상기 애노드의 양호한 실시예에서, 상기 전기 전도성 물질은 상기 콜렉터와 전기적으로 접촉되도록 서로 접촉되면서 상기 층에 포함된 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산된 다수의 아일랜드들을 갖도록 구성되는데, 이때 상기 기공들은 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 간격을 갖도록 분산되며, 그들 중 몇



몇은 상기 전기 전도성 물질의 아일랜드를 근처에 위치될 수 있다. 또한, 상기 각각의 기공은 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의하여 둘러싸인 공간을 갖는다.

그와 같이 구성된 상기 애노드는 다음의 방법 (1) 및 (2) 중의 어떤 방법으로도 얻을 수 있다.

#### [방법 1]

(a) 전기 전도성 물질, (b) 전지 반응에 기여하는 이온이 통과하는 것을 허용하나, 충전 동작시 피착된 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질은 통과하는 것을 실질적으로 허용하지 않는 특성을 갖는 절연체 또는 반도체 물질, (c) 증발(evaporation) 방식 또는 용출(elution) 방식에 의하여 쉽게 제거될 수 있는 상술된 기공들을 형성가능한 물질(이러한 물질은 이하에서 기공 형성 물질로서 언급된다)들이 제공된다.

다음으로, 이러한 3가지 물질 (a), (b) 및 (c)들은 피복 화합물(coating composition)을 얻도록 혼합된다. 사용될 상기 기공 형성 물질(c)의 양은 원하는 기공율을 갖는 다수의 기공들을 형성시킬 수 있도록 만드는 상기 3가지 물질들 중의 상기 기공 형성 물질(c)의 용적비(specific volume)에 따라서 결정된다. 상기 용적비는 상기 3가지 물질들의 비중(specific gravity)에 따라서 얻어질 수 있다. 만일 필요하다면, 적절한 용매가 상기 피복 화합물에 함께 사용될 수 있다.

그와 같이 얻어진 피복 화합물은 애노드 콜렉터 상에 층을 형성하도록 상기 애노드 콜렉터로서의 기판의 표면 상에 인가된다. 그와 같이 콜렉터 상부에 형성된 층은 건조(drying) 또는 중합(polymerization) 처리된다. 그렇게 한 후, 상기 층에 포함된 상기 기공 형성 물질이 증발 또는 용출 방식으로 제거되며, 그에 따라 원하는 기공율로 상기 층 내에 간격을 갖도록 분산된 다수의 기공들을 형성하게 된다.

따라서, 본 발명에 따른 애노드를 얻게 된다.

위에서, 상기 콜렉터 표면에 상기 피복 화합물을 인가하는 것은 침적 피복(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 코우터(coater), 스크린 프로세스 프린팅(screen processing printing) 또는 롤 코팅(roll coating)과 같은 종래의 코팅 방식을 사용하여 행해진다.

상기 콜렉터의 표면에 인가될 상기 피복 화합물은 가교제(cross-linking agent) 또는 중합체(polymerization initiator)를 포함한다. 이러한 경우, 상기 피복 화합물을 상기 콜렉터의 표면에 인가함으로써 형성된 상기 층은 가교 반응 또는 중합 반응이 상기 층 내부로 야기되도록 열처리 또는 자외선, 전자빔 또는 복사선(radiation ray)들의 방사(irradiation) 처리된다.

상술된 바와 같이, 상기 콜렉터의 표면에 인가될 상기 피복 화합물은 점성을 조절하도록 적절한 용매를 포함할 수 있다. 재충전식 리튬 전지를 얻으려는 경우 사용된 용매에 대해서는, 상기 피복 화합물에 함께 사용되기 전에 충분히 탈수(dehydrating)되는 것이 요구된다. 상기 용매를 탈수하는 것은 활성 알루미늄(activated alumina), 분자 체(molecular sieve), 포스포러스 펜트옥사이드(phosphorous pentoxide), 또는 칼슘 클로라이드(calcium chloride)들을 사용하여 행해질 수 있다. 이와 달리, 상기 용매를 탈수하는 것은 용매의 종류에 따라 비취발성 개스(inert gas)로 구성된 대기(atmosphere) 내에서 알칼리 금속(alkali metal)과 함께 증류(distillation)되는 방식으로 행해지는데, 이때 상기 용매에 포함된 물뿐만 아니라 불순물도 역시 제거된다.

#### [방법 2]

분말 전기 전도성 물질 및 내부에 분산된 절연 물질일 수 있는 단량체(monomer), 올리고머(oligomer) 또는 중합체를 포함하는 전해질 용액이 제공된다. 전해질 용액과 함께, 차후 단계(later stage)에서 쉽게 제거될 수 있는 적절한 이온화된 기공 형성 물질이 사용된다. 콜렉터로서의 기판은 상기 전해질 용액에 담겨지며, 카운터 전극(counter electrode)이 상기 전해질 용액에 배치된다. 그 다음으로, 상기 전기 전도성 물질과 상기 단량체, 올리고머 또는 중합체와 상기 이온화된 기공 형성 물질들로 구성된 절연 물질들이 상기 기판(상기 콜렉터)과 상기 카운터 전극 사이에 원하는 전기장을 가해주므로써 전지피착(electrode position) 공정 방식에 의하여 상기 콜렉터의 표면 상에 피착된다. 상기 이온화된 기공 형성 물질은 상기 전지피착 공정에 의하여 피착되고 이온성 표면 활성제(ionic surface active agent)에 의하여 중합할 수 있는 금속염(metal salt)을 포함할 수 있다. 상기 기공 형성 물질로서의 상기 이온화된 중합물들에 대하여, 상술된 절연 물질을 제거하지 않고 상기 기공 형성 물질로서 사용된 상기 이온화된 중합물의 일부만이 제거될 수 있도록 상기 이온화된 중합물들을 선택적으로 사용하는 것이 필요하다.

상술된 (1) 및 (2) 방식을 가운데, 재충전식 리튬 전지를 제조하는 경우, 리튬이 물과 쉽게 반응하는 것을 피할 수 없다는 이유와 제조 공정의 간편함(easiness)면에서, 또 구성 물질의 제공 및 처리면에서 상기 방식 (1)이 가장 바람직하다.

이제, 본 발명에 따른 재충전식 전지용 애노드는 충전 동작시 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질을 포함한다. 상기 애노드 활성 물질을 상기 애노드에 삽입시키는 것에 대하여, 이는 예를 들어 상기 재충전식 전지를 충전시키므로써 캐소드로부터 상기 애노드에 애노드 활성 물질을 전자 화학적으로 삽입시키는 방식 또는 상기 애노드를 형성할 때 전기 전도성 물질과 애노드 활성 물질을 혼합하므로써 상기 애노드에 상기 애노드 활성 물질을 삽입시키는 다른 방식에 의하여 행해질 수 있다.

본 발명에 따른 상기 애노드의 애노드 활성 물질 유지 본체에 형성된 기공들을 설명한다.

상술된 바와 같이, 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 또 몇몇은 역시 상기 전기 전도성 물질에 근접된 위치에 배치되며, 상기 전기 전도성 물질이 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 덮이면서 분산되는 애노드 활성 물질 유지 본체로서의 상기 층 내에 간격을 갖도록 분산된 기공들은 상기 애노드 활성 물질이 충전 동작시 내부에 피착되고 유지되는 것을 허용하는 역할을 한다. 또한, 상기 기공들은 상기 충전 및 방전 사이클 반복시 팽창 또는 수축되는 때에 파괴 또는 깨지지 않도록 상기 콜렉터 상에 배치된 상기 애노드 활성 물질 유지 본체를 구조적으로 안정시키는 역할을 한다. 따라서, 상기 애노드는 언제나 긴 기간의 시간 동안 연속적으로 상기 충전 및 방전이 반복되는 때에도 열화없이 바람직한 애노드 성능을 나타낸다. 또한, 본 발명의 상기 콜렉터 상에 배치된 상기 애노드 물질을 포함하는 상기 애노드에서, 재충전식 전지용 전해질 용액은 각각의 기공 안으로 쉽게 스며들며, 이에 따라 이온이 상기 애노드 안으로 효율적

으로 확산되는 것을 촉진시킨다. 이는 재충전식 전지의 임피던스(impedance)를 감소시키는 결과를 가져온다.

본 발명의 기공들은 상술된 방식(1)에 의하여 바람직하게 형성될 수 있다. 특히, 예를 들어, 상기 기공들은 상술된 절연체 또는 반도체 물질, 적절한 전기 전도성 물질 및 원하는 기공율을 얻을 수 있는 선택된 양만큼 쉽게 용출될 수 있는 적절한 기공 형성 물질(이러한 기공 형성 물질은 이하에서 용출가능한 기공 형성 물질로서 언급된다)로 구성된 주어진 피복 화합물을 제공하고, 기판 상에 피복을 형성하도록 애노드 콜렉터로서의 상기 기판의 표면 상에 상기 피복 화합물을 인가한 후, 상기 피복에 포함된 상기 기공 형성 물질을 용출에 의해 제거함으로써 기공들이 형성될 수 있다. 만일 필요하다면, 상기 개시 피복 화합물(starting coating composition)은 점성을 조절하기 위하여 적절한 용매를 포함할 수 있다.

이러한 경우, 상기 기공 형성 물질로서는 비교적 낮은 온도에서 증기화(vaporizing), 분해(decomposing) 또는 거품화(foaming)하는 다른 기공 형성 물질을 사용하는 것이 가능하다.

그와 같은 기공 형성 물질을 포함하는 피복은 상기 기공 형성 물질을 제거하도록 열처리되며, 이에 따라 다수의 기공들이 상기 기판 상의 피복 내에 형성될 수 있다.

본 발명에 사용가능한 용출가능한 기공 형성 물질은 재충전식 전지용 전해질 용액의 조제(preparation)에 사용가능한 분말 전해질, 유기용매, 분말 금속 및 혼합 마이크로비드(microbead)들을 포함한다. 이와는 달리, 소듐 카보네이트(sodium carbonate)와 같이 열분해될 수 있는 다른 물질들을 사용하는 것이 가능하다.

상기 분말 전해질이 상기 용출가능한 기공 형성 물질로서 사용되는 경우, 만일 상기 분말 전해질이 완전히 제거되지 않는 때에는, 잔류 전해질이 상기 재충전식 전지용 전해질 용액에 사용되는 전해질과 동일하기 때문에 상기 잔류 전해질은 얻어진 재충전식 전지의 질(quality)면에서 부(negative)의 영향을 수반하지는 않는다. 따라서, 고품질 애노드를 얻을 수 있다. 그와 같은 분말 전해질을 사용하는 경우, 상기 분말 전해질을 반드시 제거할 필요는 없다는 장점을 갖는다. 즉, 상기 분말 전해질을 제거하지 않고 얻어진 애노드가 재충전식 전지에 사용될 때, 상기 재충전식 전지용 전해질 용액을 조제하는데 사용된 용매를 제거하는 것은 상기 분말 전해질을 전해질 용액을 제공하는 용매 속으로 용출시킨다. 따라서, 전해질 용액을 조제하는 단계가 생략될 수 있으며, 그 결과 재충전식 전지를 제조하는 공정이 간단해진다.

금속 물질이 상기 용출가능한 기공 형성 물질로서 사용되는 경우, 상기 피복내에 포함된 상기 금속 물질은 상기 금속 물질이 애칭액에 용출되도록 상기 금속 물질을 포함하는 피복을 산 또는 염기의 애칭액을 사용하여 애칭 처리한 후 상기 금속 물질을 포함하는 애칭액을 제거함으로써, 효과적으로 제거될 수 있으며, 이에 따라 다수의 기공들이 상기 피복 내에 형성된다. 그러나, 이러한 경우 사용된 상기 애칭액은 상기 전기 전도성 물질을 용출시키지 않는 것일 필요가 있다.

비교적 높은 끓는점(boiling point)을 갖는 액체 물질이 상기 용출가능한 물질로서 사용되는 경우, 상기 액체 물질을 포함하는 상기 피복을 상기 액체 물질을 증발시키도록 열처리 또는 감소된 압력 하에서 처리하거나, 상기 피복을 상기 액체 물질이 제거되도록 냉각-건조(freeze-drying)시키거나, 또는 상기 피복을 상기 액체 물질과 균일하게 혼합되도록 상기 액체 물질이 제거되도록 하는 낮은 끓는점을 갖는 용매에 담그므로써 상기 피복에 포함된 상기 액체 물질이 효과적으로 제거될 수 있으며, 이에 따라 상기 피복 내에 다수의 기공들이 형성된다.

상기 애노드 활성 물질 유지 본체로서의 상기 층 내에 간격을 갖도록 분산된 기공들에 대한 기공율(이는 용적 용량을 나타낸다)은 수은 포러스미터(mercury porosimeter), 비표면적 분석기 또는 전자 마이크로 스코프(microscope)들을 사용하여 측정될 수 있다. 이와는 달리, 상기 기공율은 상기 사용된 용출가능한 기공 형성 물질의 용적에 기초하여서도 알 수 있다.

본 발명에 따른 상기 애노드는 상기 기공들에 의하여 정해지는 특정 구성을 갖는다. 특히, 상기 애노드는 충전 및 방전 사이클 반복시 팽창 및 수축을 반복할 때에 파괴 또는 깨지지 않도록 완충 특성을 갖는다. 이는 리튬 또는 아연의 덴드라이트가 충전 동작시 생성되는 것이 효과적으로 방지되며, 만일 상기 덴드라이트가 생성될 수 밖에 없다면 그 성장이 효과적으로 방지된다는 점에서 뛰어난 장점을 제공한다.

본 발명에 따른 상기 애노드가 구비된 재충전식 전지는 뛰어난 개선했 충전 및 방전 성능을 나타내며, 크게 연장된 충전 및 방전 사이클 수명을 갖는다.

상기 애노드 활성 물질 유지 본체 내에 간격을 갖도록 분산된 상기 기공들의 기공율이 지나치게 큰 경우, 이에 따라 상기 애노드 활성 물질 유지 본체 내의 상기 전기 전도성 물질의 양은 상기 애노드의 저항을 증가시키도록 감소되며, 그 결과 전류 손실이 증가한다. 이러한 결과에 덧붙여서, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체에 대해 바람직한 구성 강도(structural strength)를 얻을 수 있다.

최적의 기공율은 상기 전기 전도성 물질의 전기적 저항도, 상기 전기 전도성 물질의 분산 상태, 상기 기공들의 분산 크기(distribution magnitude), 상기 애노드 활성 물질 유지 본체의 두께 등과 같은 관련 요소(related factor)에 따라 약간 달라진다. 그러나 일반적으로, 상기 기공율은 양호하게 10% 내지 90% 범위 내에, 더 양호하게는 20% 내지 80% 범위 내인 것이 바람직하다.

상기 애노드 활성 물질 유지 본체 내의 기공들의 기공 크기 및 분산 상태에 대하여 설명한다.

상술된 비와 같이, 상기 콜렉터 상에 배치된 상기 애노드 활성 물질 유지 본체 내의 상기 전기 전도성 물질을 덮고 있는 상기 절연체 또는 반도체 물질은 전기 반응에 기여하는 이온이 통과하는 것을 허용할 수 있으나, 충전 동작시 피착된 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질은 통과하는 것을 실질적으로 허용할 수 없는 분자 구성을 갖도록 요구된다. 상기 절연체 또는 반도체 물질은 분자 구성면에서 미세 겅(gap) 또는 마이크로 기공(micropore)들을 갖을 수 있다.

본 발명의 상기 애노드 활성 물질 유지 본체 내에 간격을 갖도록 분산된 상기 기공들에 대해서, 그들의 최소 크기는 상기 절연체 또는 반도체 물질을 통과하는 것이 가능한 전기 반응에 기여하는 이온의 크기에 따라서 결정되어야 한다. 특히, 그들의 최소 크기는 상기 전기 반응에 기여하는 이온의 직경보다 클 것이



요구된다. 상기 기공들의 최대 크기는 상기 충전 동작시 피착된 애노드 활성 물질의 결정 그레인(grain)의 크기보다 작을 것이 요구된다.

본 발명에 따른 상기 애노드에 사용된 상기 전기 전도성 물질에 대해 설명한다.

본 발명에 따른 상기 애노드 활성 물질 유지 본체에 사용된 전기 전도성 물질은 상기 전지 반응에 기여하는 이온을 받아들일도록 작용한다.

본 발명에서 사용가능한 상기 전기 전도성 물질은 Ni, Ti, Cu, Al, Pt, Pd, Au, Zn, Li 등의 금속 물질, 스테인레스 스틸(stainless steel), 탄소, 흑연과 같은 상기 물질들의 합금 물질 및 2개 이상의 이러한 물질들의 혼합을 포함할 수 있다.

상기 애노드가 재충전식 리튬 전지에 사용되는 경우, 상기 전기 전도성 물질은 Ni, Ti, Cu, Al 또는 Pt인 금속 물질, 상기 금속들의 합금 물질 및 스테인레스 스틸 등으로 구성된 그룹으로부터 선택된 부재를 포함하는 것이 요구된다.

상기 애노드가 재충전식 아연-직렬 전지에 사용되는 경우, 상기 전기 전도성 물질은 Zn, Ni, Ti, Cu 또는 Pt인 금속 물질, 상기 금속들의 합금 물질, 스테인레스 스틸, 탄소 및 흑연 등으로 구성된 그룹으로부터 선택된 부재를 포함하는 것이 요구된다.

어떠한 경우의 상기 전기 전도성 물질에 대해서도, 분말 형태(powder-like form), 섬유 형태 또는 상기 2 가지 형태들의 조합으로 구성된 형태인 것이 요구된다. 상기 분말 형태는 원형(round form), 박편형(flake-like form), 체인형(chain-like form), 스폰지형(sponge-like form) 및 2개 이상의 상기 형태의 조합 등을 포함한다.

상기 전기 전도성 물질이 상기 원형, 박편형, 체인형 및 스폰지형 등으로부터 선택된 2개 유형 이상의 조합을 포함하도록 구성된 경우, 상기 애노드의 애노드 활성 물질 유지 본체에 포함된 상기 전기 전도성 물질에 대해 바람직한 팩킹도(packing density)가 얻어지며, 그 결과 상기 애노드의 내부 저항이 바람직하게 감소되고 상기 전류 손실도 역시 바람직하게 감소된다.

양호한 실시예에서, 본 발명에 따른 상기 애노드에 사용된 상기 전기 전도성 물질은 양호하게  $1\text{m}^2/\text{g}$  또는 좀더 양호하게는  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상의 비표면영역을 갖는 분말형 또는 섬유형 전기 전도성 물질을 포함한다. 이러한 경우, 생성된 애노드(resulting anode)에 대하여 상당히 큰 비표면영역을 얻을 수 있으며, 상기 전지 반응시 2차 반응(side reaction)이 발생하는 것을 방지할 뿐만 아니라 리튬 또는 아연의 덴드라이트가 생성 또는 성장하는 것도 역시 방지되도록 상기 전기 전도성 물질의 표면의 전류 밀도가 매우 감소된다.

본 발명에 따른 상기 애노드에 사용된 상기 절연체 또는 반도체 물질에 대하여 설명한다.

본 발명에 따른 애노드의 애노드 활성 물질 유지 본체에 사용된 절연체 또는 반도체 물질은 (i) 서로 접촉되도록 전기적 전도 물질을 형성하고, (ii) 전기적 전도 물질을 애노드 콜렉터와 결합시키며, (iii) 이를 표면에 피착된 애노드 활성 물질이 전해질 용액과 직접적으로 접촉하지 않도록 전기적 전도 물질을 피복하는 다음의 3가지 중에 유리하다. 이들 중, 상기 물(iii)이 가장 중요하다.

절연체 또는 반도체 물질이 물(iii)에 충분히 유리하도록 하기 위해, 절연체 또는 반도체 물질은 전지 반응전용 이온의 직경보다 크기가 더 큰 분자 구조의 관점에서 겹 또는/및 미소 기공을 갖고 있는 분자 구조를 갖는 것이 필요하고, 또 절연체 또는 반도체 물질은 전지 반응 전용 이온을 통과시키는 특징 또는 충전 동작시 피착된 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질을 통과시키지 않는 특징을 갖게 하는 것이 필요하다.

리튬 이온 또는 아연 이온은 직경이 약  $0.15\text{ nm}$ 이다. 그러므로, 절연체 또는 반도체 물질은 리튬 이온 또는 아연 이온이 통과할 수 있도록 리튬 이온 또는 아연 이온의 직경보다 크기가 더 큰 분자 구조의 관점에서 겹 또는 미소 기공을 갖는 것이 필요하다. 리튬 또는 아연의 덴드라이트(dendrite)로의 성장으로부터 충전 동작시 피착된 리튬 또는 아연과 같은 애노드 활성 물질의 결정을 방지하기 위해, 절연체 또는 반도체 물질은  $100\text{ nm}$  미하의 영역에서 피크를 갖고 있는 겹 또는 미소 기공의 크기 분포를 갖는데 필요하다. 특히, 상기 크기 분포에 대해서는  $0.15\text{ nm}$  내지  $100\text{ nm}$ 의 범위, 양호하게는  $0.2\text{ nm}$  내지  $10\text{ nm}$ 의 범위가 바람직하다.

상기 관점에서, 본 발명에 따른 애노드의 애노드 활성 물질 유지 본체에 사용된 절연체 또는 반도체 물질은  $0.15\text{ nm}$  내지  $100\text{ nm}$  범위의 영역에서 피크를 갖는 전술한 겹 또는 미소 기공의 크기 분포를 갖는 것이 바람직하다. 특히, 상기 크기 분포는  $0.15\text{ nm}$  내지  $20\text{ nm}$  이상의 범위, 양호하게는  $0.2\text{ nm}$  내지  $10\text{ nm}$ 의 범위에서 피크를 갖는 것이 바람직하다.

상기 크기 분포는 종래의 특정 표면적 분석기에 의해 데이터를 얻는 방식 및 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법 또는 H-K(Horvath-Kawazoe) 방법에 의해 상기 데이터를 분석하는 방식으로 얻어질 수 있다.

본 발명에 사용된 절연체 또는 반도체 물질에 대해, 또 전술한 조건을 만족시키기 위해서는 다음 조건이 필요하다. 즉, 절연체 또는 반도체 물질은 안정하게 될 필요가 있어, 재충전식 전지용 전해질 또는 전해질 용액과 서로 반응하지 않고 용해되지 않는다. 절연체 또는 반도체 물질은 전기적 전도 물질이 콜렉터에 만족스럽게 결합될 수 있게 충분한 접착력을 나타내도록 할 필요가 있다.

또, 이것은 절연체 또는 반도체 물질용으로 전술한 기공을 미리 형성하는 것이 필요하다. 또, 절연체 또는 반도체 물질은 충전 및 방전 사이클의 반복으로 인한 팽창 또는 수축에 대해 충분한 저항을 가질 필요가 있다.

본 발명에 사용된 절연체 또는 반도체 물질은 전자와 양이온간의 비교적 약한 상호 작용으로 전기적 전도 물질 근처에 이러한 이온을 공급하도록 리튬 이온 또는 아연 이온을 처리할 수 있는 물질이 바람직하다. 전자 제공 엘리트는 작지 않은 전자, 작지는 전자 또는 d-전자를 갖고 있는 엘리트들을 포함할 수 있

다. 전자 제공 그룹은  $\pi$ -전자를 갖고 있는 엘리먼트를 포함할 수 있다. 특히, 전자 제공 엘리먼트는 산소(O), 질소(N) 및 황(S)로 구성되는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 엘리먼트일 수 있다.

전술한 조건을 만족할 수 있고 본 발명에 사용되는 절연체 또는 반도체 물질의 형성에 대해 설명하겠다.

본 발명에 사용된 절연체 또는 반도체 물질은 (A) 백본(backbone) 또는 사이드 체인과 같은 사이클 폴리 에테르와 같은 대형 고리 구조의 분자 구조를 갖고 있는 고분자 물질(이를 고분자 물질은 이후 대형 고리 구조-배어링 고분자 물질이라 함), (B) 에테르 결합 구조, 에스테르 결합 구조 또는 백본 또는 사이드 체인과 같은 방향족 고리를 갖는 고분자 물질(이를 고분자 물질은 이후, 방향족 고리 구조-배어링 고분자 물질이라 함), (C) 카본-플루오르 결합을 갖고 있는 플루오르수지 및 (D) 카본-금속 결합을 갖고 있는 실리콘 수지와 같은 카본-금속 수지를 포함할 수 있다. 이들 외에, 티타늄 수지, 폴리포스파젠, 유리질 금속 산화물, 유리질 절화물, 유리질 카보네이트 및 유리질 할로겐화물이 언급될 수 있다. 또, 알파-올리핀 구조를 갖고 있는 셀룰로오스, 폴리비닐 알콜, 폴리메틸렌 글리콜, 폴리메틸렌 산화물, 폴리(2-메틸-2-옥사폴린) 및 폴리이미노산은 절연체 또는 반도체 물질로서 가능하다. 상술한 물질 중, 대형 고리 구조-배어링 고분자 물질 (A) 및 방향족 고리 구조-배어링 고분자 물질 (B)가 가장 적합하다. 그리고, 특히 매노드가 비수용성 전해질 용액에서 재충전식 리튬 전지용인 경우는 이들 물질 (A) 및 (B)가 교차 결합되는 것이 바람직하다. 선택적으로, 플루오르수지 (C)는 물질 (A) 또는 (B)를 추가하여 추가적으로 사용될 수 있다. 또, 고분자 물질 (A) 및 (B) 중 임의의 것은 향상된 물리적 강도를 얻기 위해 무기 산화물과 같은 적합한 무기 물질이 혼합물에 결합될 수 있다.

고분자 물질 (A) 및 (B)에 대해서는 대형 고리-배어링 고분자 물질(A) 또는 방향족 고리-배어링 고분자 물질(B)에 속하는 상업적으로 사용가능한 임의의 고분자 물질로 사용될 수 있다.

고분자 물질 (A) 및 (B)는, 예를 들면 대형 고리, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기(carbonyl group) 또는 방향성 고리(aromatic ring)를 갖는 분자 구조를 갖고 있는 모너머(monomer)를 중합시키는 방식으로 얻어질 수 있다. 이 경우에, 다른 적합한 모너머는 중합으로 추가될 수 있다. 이외에, 고분자 물질 (A) 및 (B)는, 예를 들면, 가교 결합 반응으로 적합한 고분자 물질로 대형 고리, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기 또는 방향성 고리를 갖는 분자 구조를 갖고 있는 모너머를 도입하는 방식으로 얻어질 수 있다.

상기 중합 처리로서는 전술한 모너머의 중합을 통해 이러한 관련된 고분자 물질을 제공할 수 있는 적합한 중합 처리가 사용될 수 있다. 특히, 본 발명에 사용 가능한 중합 처리는 액화 중합 처리, 래디컬 중합 처리, 양이온 중합 처리, 음이온 중합 처리, 복사선, 전자빔 또는 자외선을 사용하는 중합 처리, 및 전자-중합 처리를 포함할 수 있다.

래디컬 중합 처리는 아조비스소부트로니트릴(azobisisobutyronitrile : AIBN), 벤조페로사이드(benzoylperoxide : BPO) 또는 t-부틸하이드로페로사이드(t-butylhydroperoxide)와 같은 중합 개시제(initiator)를 사용하여 처리된다.

양이온 중합은  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $CCl_3CO_2H$ , 또는  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$  또는  $SnCl_4$ 와 같은 프리에델-크라프트 촉매제(Friedel-Craft catalyst)와 같은 중합 개시제를 사용하여 처리된다.

매노드 중합 처리는 알칼리 금속 화합물 또는 유기금속 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 중합 개시제를 사용하여 처리된다.

전자-중합 처리에 의한 대형 고리 구조-배어링 고분자 물질(A) 또는 방향성 고리 구조-배어링 고분자 물질(B)의 제조는, 예를 들면 다음 방식으로 행해질 수 있다. 즉, 대형 고리, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기 또는 방향성 고리를 갖는 분자 구조를 갖고 있는 모너머는 전자-중합용 전해질 용액에 용해되고, 원하는 전계는 상기 전해질 용액에 배치된 기관(즉, 매노드 콜렉터) 및 상기 전해질 용액에 배치된 카운터 전극에 인가되어 모너머를 중합시키므로, 기관 상에 대형 고리 구조-배어링 고분자 물질 또는 방향성 고리 구조-배어링 고분자 물질을 얻는다. 여기에서 전해질 용액은 용매에 용해된 적합한 전해질을 포함한다.

용매는 아세트로니트릴, 벤조니트릴, 프로필렌 카르보네이트, 디메틸포름아미드, 테트라하드로푸란, 니트로벤젠, 디클로로에탄, 디에톡시에탄, 클로로벤젠, v-부티로락톤, 디옥솔란, 및 1종 이상의 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다.

용매는 활성 알루미늄, 분자 체리(molecular sieve), 포스포러스 5산화물 또는 랍숨 클로라이드를 사용하여 이것의 사용에 앞서 탈수되는 것이 바람직하다. 이외에, 용매의 탈수는 용매의 종류에 따라 비휘발성 가스로 구성된 대기 및 알칼리 금속의 존재시 중류법에 의해 행해질 수 있는데, 물 뿐만 아니라 용매에 포함된 불순물은 제거될 수 있다.

전자-중합에 사용가능한 전해질(즉, 보조 전해질)은  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  및  $HNO_3$ 와 같은 무기산;  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Rb^+$  및  $Ag^+$ 와 같은 일가 금속 이온;  $TBA^+$ (tetrabutylammonium ion) 및  $TEA^+$ (tetraethylammonium ion)와 같은 테트라알킬암모늄 이온(tetraalkylammonium ion);  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$  및  $ClO_4^-$ 와 같은 루이스 산 이온(Lewis acid ion)으로 구성된 염; 및 이들 염 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 이들 염 중에는 재결정에 의해 세정 후, 또는 감소된 압력하에서 열 처리한 후, 또는 물 및 산소가 이것으로부터 제거된 후 사용되는 것이 바람직하다.

상술한 바와 같이, 대형 고리 구조-배어링 고분자 물질(A) 및 방향성 고리 구조-배어링 고분자 물질(B) 중 임의의 것은 가교 결합 반응에 의해 가교 결합될 수 있다. 가교 결합된 대형 고리 구조-배어링 고분자 물질 또는 가교 결합된 방향성 고리 구조-배어링 고분자 물질은 (i) 중합 반응 및 가교 결합 반응이 동시에 처리되는 전술한 중합 처리 중에서 처리되는 가교 결합제를 추가하는 방식, (ii) 예를 들면 열 처리에 의해 혼합물을 얻고 혼합물을 가교 결합 반응시키도록 대형 고리 구조-배어링 고분자 물질(A) 및 방향성 고리 구조-배어링 고분자 물질(B)에 가교 결합제 및 필요한 경우, 반응 촉진제를 추가하는 방식 또는

(iii) 방식 (ii)에서 상기 혼합물을 복사선, 전자 빔 또는 자외선의 조사로 교차 결합 반응시 혼합물을 사용하는 방식에 의해 형성될 수 있다.

상기 가교 결합제는 미소시안네이트, 폴리미소시안네이트 프리폴리머, 블록미소시안네이트, 유기 페로사이드, 폴리이민, 오시메, 니트로소 화합물, 황산, 황산 화합물, 셀레늄, 마그네슘 산화물, 리드 산화물 및 마연 산화물을 포함할 수 있다. 상기 유기 페로사이드의 특정 예는 디-쿠말-퍼옥사이드; 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸-퍼옥시) 헥산; 1,3-비스-(t-부틸-퍼옥시-이소프로필)벤젠; 1,1-비스-(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산; n-부틸-4,4-비스-(t-부틸퍼옥시)발레레이트; 2,2-비스-(t-부틸-퍼옥시)부탄; t-부틸-퍼옥시-벤젠; 및 비닐-트리스-(t-부틸-퍼옥시)실란이다.

상기 반응 촉진제는 구아니딘계 반응 촉진제, 알데히드-아민계 반응 촉진제, 술펜아마이드계 반응 촉진제, 티오우레아계 반응 촉진제, 티우람계 반응 촉진제, 디티오키르바메이트계 반응 촉진제 및 잔타이트계 반응 촉진제를 포함할 수 있다.

상술한 바와 같이, 고분자 물질 (A) 및 (B)는 가교 결합 반응을 사용하여 적합한 고분자 물질에 대형 고리, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기 또는 방향성 고리를 갖는 분자 구조를 갖고 있는 모너머를 도입하는 방식으로 얻어질 수 있다. 상기 적합한 고분자 물질은 이들 사이드 체인에서 카르복실기, 아미노기, 하이드록실기, 비닐기 또는 디엔기를 포함할 수 있다.

대형 고리 구조-배어링 고분자 물질(A)의 제조에 대해 설명하겠다.

대형 고리 구조-배어링 고분자 물질(A)는 산소, 질소, 황산 및 포스포러스로 구성된 기로부터 선택된 적어도 한 종류의 원자를 포함하는 헤테로-원자를 갖고 있는 마이크로사이클(즉, 대형 고리 화합물)에 기초를 두고, 전자 반응 전용 미온의 적경보다 크기가 더 큰 대형 고리 분자 구조를 갖는다.

이러한 마이크로사이클은 산소를 포함하는 헤테로-원자를 갖고 있는 사이클로리에테르(또는, 좁은 의미에서 크라운 에테르); 질소를 포함하는 헤테로-원자를 갖고 있는 사이클 폴리아민; 황을 포함하는 헤테로-원자를 갖고 있는 사이클 폴리티아에테르; 산소 및 질소를 포함하는 헤테로-원자를 갖고 있는 사이클 마자크라운 에테르; 산소, 질소 및 황산을 포함하는 헤테로-원자를 갖고 있는 사이클 마자티아크라운 에테르; 및 헤테로사이클 환상 폴리에테르 폴리아민을 포함할 수 있다. 이들 외에는 시클람, 노락틴, 바리노마신, 실라크라운(실리온 원자 함유 크라운 에테르), 시클로덱스트린, 시클로판, 카리사렌, 프탈로시아닌 및 포르피린에 언급될 수 있다.

카르복실기, 아미노기 또는 하이드록실기를 포함하는 터미널기를 갖고 있는 마이크로사이클(대형 고리 화합물)이 액화 중합된 경우에, 반응이 카르복실기와 아미노기 사이에 있을 때는 폴리아미드가 형성된다. 액화 중합에서, 카르복실기와 하이드록실기 사이에 반응이 있을 때는 폴리에스테르가 형성된다. 비닐기 또는 디엔기를 포함하는 터미널기를 갖고 있는 마이크로사이클(대형 고리 화합물)이 래디컬 중합, 양이온 중합 또는 음이온 중합되는 경우에는 추가 중합체가 형성된다.

방향성 고리를 갖고 있는 마이크로사이클(대형 고리 화합물)의 경우에, 이것의 중합은 전술한 프리에델-크라프트 촉매제 및 결합시의 산화제를 사용하는 탈수소화 반응이 행해질 수 있다.

상술한 바와 같이, 전술한 고분자 물질(A)는 동일하게 관련된 마이크로사이클 유도체가 중합되는 임의의 전술한 중합 처리에 의해 얻어질 수 있다. 이외에, 고분자 물질(A)는 2 이상의 다른 관련된 마이크로 유도체를 공중합하거나, 관련된 마이크로사이클 유도체 또는 적합한 모너머를 공중합함으로써 얻어진 고분자 물질일 수 있다. 선택적으로, 고분자 물질(A)는 치환 반응에 의해 적합한 중합체로 관련된 마이크로사이클 유도체를 도입함으로써 얻어진 고분자 물질일 수 있다.

전자-중합(electro-polymerization) 처리를 제외한 임의의 전술한 중합 처리에 사용된 전술한 마이크로사이클 모너머의 특정 예는 (+)-18-크라운-6-테트라카르복실산(크라운 에테르); 1,5,9,13,17,21-헥사티아시올로테트라코산-3,11,19-트리올; 1,5,9,13-테트라티아시올로헥사데칸-3,11-디올; 1-아자-12-크라운-4; 1-아자-15-크라운-5; 1-아자-18-크라운-6; 1,4,10,13-테트라옥사-7,16-디아자시올로옥타데칸; 1,4,10-트리옥사-7,13-디아자시올로헥사데칸; 및 6,8-디옥사비시클로[3.2.1]옥탄-7-온이다. 이들 외에, 디벤조크라운 에테르는 언급될 수도 있다.

전자-중합에 사용 가능한 마이크로사이클 모너머의 특정 예는 벤조-15-크라운-5(크라운 에테르); 벤조-18-크라운-6(크라운 에테르); N-페닐아자-15-크라운-5(크라운 에테르); 디벤조-24-크라운-6(크라운 에테르); 1,13-비스(8-퀴놀릴)-1,4,7,10,13-펜타옥사트라이데칸; 5,6-벤조-4,7,13,16,21,24-헥사옥사-1; 10-디아자비시클로[8.8.8]-헥사코산; 5,6-14,15-디벤조-4,7,13,16,21,24-헥사옥사-1; 10-디아자비시클로[8.8.8]-헥사코산; 비스[(벤조-15-크라운-5)-15-알데히드]피발레이트; 디벤조-30-크라운-10(크라운 에테르); N,N'-디벤질-1,4,10,13-테트라옥사-7; 16-디아지시올로옥타데칸; 디리튬프탈로시아닌; 및 방향성 고리 구조-배어링 고분자 물질(B)의 제조에 대해 설명하겠다.

방향성 고리 구조-배어링 고분자 물질(B)는 나프탈렌, 안트라센, 펜안트렌, 나프타센, 피렌, 피리딘, 트리페닐렌, 페리렌, 피센, 벤조피렌, 코로넨 및 오발렌과 같은 방향성 고리-배어링 화합물의 하나 이상의 유도체에 기초를 둔다.

방향성 고리 구조-배어링 고분자 물질(B)는 이러한 방향성 고리-배어링 화합물의 비닐 유도체 모너머(vinyl derivative monomer) 또는 이러한 방향성 고리-배어링 화합물의 마세티렌 유도체 모너머 염화물에 의해 얻어질 수 있거나, 이러한 방향성 고리-배어링 화합물의 카르복실기-배어링 유도체 모너머 및 이러한 방향성 고리-배어링 화합물의 글리콜가-배어링 유도체 모너머의 공중합으로 얻어질 수 있다.

비닐 유도체 모너머의 중합은 전술한 래디컬 중합 처리 또는 이온 중합 처리에 의해 처리될 수 있다. 아세티렌 유도체 모너머의 중합은 폴리브렌 염화물 또는 텡스텐 염화물을 포함하는 촉매제를 사용하여 전술한 중합 처리에 의해 처리될 수 있다. 카르복실기-배어링 유도체 모너머와 디아민가-배어링 유도체 모너머, 또는 카르복실기-배어링 유도체 모너머와 글리콜가-배어링 유도체 모너머 간의 공중합은 액화 중합 처리에 따라 처리될 수 있다.

이러한 방향성 고리-배머링 화합물의 유도체의 특정 예는 2-비닐나프탈렌; 2-비닐피리딘; 9-비닐안트라센; 9,10-안트라센디프로피온산; 9,10-비스(페닐에틸)안트라센; 및 5,12-비스(페닐에틸)나프탈렌이다.

방향성 고리 구조-배머링 고분자 물질(B)는 임의의 전술한 유도체 모너머에 의해 얻어진 고분자 물질 및 전자에 의해 후자의 사이드 체인 그룹을 치환하도록 치환 반응으로 사이드 체인 그룹을 갖고 있는 적합한 고분자 물질일 수 있다. 선택적으로, 방향성 고리 구조-배머링 고분자 물질(B)는 전술한 전자-중합체 리에 대한 임의의 전술한 유도체 모너머에 의해 얻어진 고분자 물질일 수 있다.

본 발명에서 절연체 또는 반도체 물질로 사용 가능한 플루오로수지(C)에 대해 설명하겠다.

플루오로수지(C)는 카본-플루오로 결합을 갖고 있는 플루오로수지를 포함할 수 있다. 이들 플루오로수지 중, 에테르 결합을 갖는 것은 애노드 활성 물질 유지 본체에 사용된 절연체 또는 반도체 물질로서 바람직하게 작용하기 때문에, 가장 적합하다.

카본 플루오로 결합 및 에테르 결합을 갖는 이러한 플루오로수지의 특정 예는 에테르 결합을 각각이 갖고 있거나 디엔 단량체 유도체를 갖고 있는 비닐 에테르, 디옥솔, 디옥신 또는 디옥센과 같은 비닐 모너머를 갖는 에틸렌 플루오로의 공중합체, 디엔 단량체 유도체; 및 불소화 에테르 결합을 각각이 갖고 있고 디엔 모너머 유도체를 갖고 있는 비닐 에테르, 디옥솔, 디옥신 또는 디옥센을 갖고 있는 에틸렌과 같은 디엔 디옥신의 공중합체이다.

에틸렌 플루오로는 에틸렌 테트라플루오로, 클로로에틸렌 트리플루오로, 비닐리덴 플루오로 및 비닐 플루오로와 같은 에틸렌 플루오로 유도체를 포함할 수 있다.

임의의 상기 에테르 결합-배머링 에틸렌 플루오로 공중합체는 주기 화합물 또는 아릴 보론과 같은 중합 개시제를 사용하거나 광 또는 방사선을 사용하여 용해 중합, 현탁 중합, 벌크 중합 또는 유막 중합에 의해 얻어질 수 있다.

본 발명의 애노드 활성 물질 유지 본체에 사용된 절연체 또는 반도체 물질을 사용할 수 있는 실리콘 수지(D)의 제조에 대해 설명하겠다.

실리콘 수지(D)는 카본 금속 결합을 갖고 있는 실리콘 수지를 포함할 수 있다. 이러한 실리콘 수지의 특정 예는 실란, 알릴 실란, 할로겐화 실란 및 실록산과 같은 유기 실리콘 화합물로부터 얻어진 실리콘 수지; 비닐기, 아미노기, 에폭시기, 메타크릴기 또는 메르캅토기를 갖는 실리콘 유도체와 같은 실란 유도체로부터 얻어진 실리콘 수지; 수소-변성 폴리실록산, 비닐-변성 폴리실록산, 카르복시 변성 폴리실록산, 염소 변성 폴리실록산, 에폭시 변성 폴리실록산, 메타크릴옥시 변성 폴리실록산, 메르캅토 변성 폴리실록산, 플루오로 변성 폴리실록산, 장쇄 변성 폴리실록산, 또는 페닐 변성 폴리실록산으로부터 얻어진 실리콘 수지; 알킬렌옥사이드 변성 실록산 공중합체; 실리콘 변성 공중합체; 알콕시실란 변성 중합체; 실리콘 변성 우레탄; 및 실리콘 변성 나일론이다.

이어서, 애노드의 애노드 콜렉터 제조에 대해 설명하겠다.

전술한 애노드 활성 물질 유지 본체가 배치된 애노드 콜렉터는 충전 및 방전을 처리하는 전지 반응으로 효과적으로 소모될 수 있도록 전류를 공급하고, 발달된 전류를 복원하도록 작용한다. 애노드 콜렉터는 높은 전기 전도도를 갖고 있고, 전지반응에 비활성인 물질로 구성되는 것이 바람직하다.

애노드 콜렉터를 구성하는 물질은 Ni, Ti, Cu, Al, Pt, V, Au, Zn 및 스테인레스 스틸과 같은 2미상의 금속 합금을 포함할 수 있다. 이들 중 Al은 재충전식 아연 직렬 전지의 경우에 적합하지 않다.

애노드 콜렉터는 플레이트의 형태, 호일형의 형태, 메시 형태, 포러스 형상 스폰지, 편향 메탈 형태 또는 팽창된 금속 형태로 형성될 수 있다.

#### [캐소드(CATHOD)]

일반적으로 본 발명의 캐소드는 캐소드 콜렉터, 캐소드 활성 물질, 전기적 전도 물질 및 결합체를 포함한 다.

캐소드는 예를 들면, 캐소드 콜렉터로서 작용할 수 있는 부재에 캐소드 활성 물질, 전기적 전도 물질 및 결합체의 혼합물을 배치함으로써 일반적으로 형성된다.

결합체는 재충전식 전지에 사용된 전해질(또는 전해질 용액)에 대해 안정한 것이 바람직하다.

비수용성 직렬 전해질이 사용된 경우에서 이러한 결합체의 특정 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체 및 에틸렌-프로필렌-디엔-테플리머와 같은 폴리올레핀, 및 테트라 플루오로에틸렌 중합체와 같은 플루오로 함유 수지(또는 플루오로 수지)이다.

수용성 직렬 전해질이 사용된 경우에서의 결합체의 특정 예는 폴리비닐 알콜, 셀룰로오스 및 폴리아미드이다.

애노드에 사용된 임의의 전술한 절연체 또는 반도체 물질은 캐소드 활성 물질을 결합체로서 캐소드에도 사용될 수 있다. 이 경우에는 충전 및 방전 사이클을 반복하여 애노드와 캐소드 간의 내부 쇼트를 발생시킬 수 있는 덴드라이트의 발생 또는 성장을 효과적으로 방지하는 장점이 제공된다. 또, 이것은 애노드의 경우와 동일 방식으로 캐소드에 이격되어 분포되도록 다수의 기공을 형성할 수 있다. 이 경우에는 전지 반응 전류 미온이 캐소드 활성 물질로 이미 확산되어 있는 장점이 제공되고, 캐소드는 충전 및 방전 사이클의 반복시 반복적으로 팽창 또는 수축될 때 변형되거나 깨지지 않는 완충 특성을 가지고 있으므로, 충전 및 방전 사이클 수명이 연장된 바람직한 재충전식 전지를 얻을 수 있다. 캐소드에서 이격되어 분포된 기공의 다공률에 대해서는 1% 내지 90%, 양호하게는 5% 내지 80%의 범위가 바람직하다.

캐소드에 사용된 전기적 전도 물질은 분말성 또는 섬유성 알루미늄, 니켈, 스테인레스 스틸 및 흑연, 및 그외에 케트젠 블랙(ketjen black) 및 아세틸 블랙과 같은 카본 블랙을 포함할 수 있다. 이들 중, 알루미늄

능 물질은 재충전식 아연 직렬 전지의 경우 적합하지 못하다.

캐소드의 캐소드 콜렉터는 충전 및 방전을 처리하는 전기 반응층으로 효과적으로 소모될 수 있도록 전류를 공급하고 발생한 전류를 복원하도록 작용한다. 캐소드 콜렉터는 높은 전기 전도도를 갖고 있고, 전기 반응에 불활성인 물질에 의해 구성되는 것이 바람직하다.

캐소드 콜렉터를 구성하는 물질은 Ni, Ti, Al, Pt, V, Au, Zn 및 스테인레스 스틸과 같은 2 이상의 물질의 합금을 포함할 수 있다.

캐소드 콜렉터는 플레이트형의 형태, 호일형의 형태, 메쉬 형태, 포러스 형상 스폰지, 편평 메탈 형태 또는 팽창된 금속 형태로 형성된다.

본 발명에 사용가능한 캐소드 활성 물질의 제조에 대해 설명하겠다.

캐소드 활성 물질은 재충전식 전지의 종류에 따라 다르다.

#### [재충전식 리튬 전지의 경우 캐소드 활성 물질]

재충전식 리튬 전지의 경우에서의 캐소드 활성 물질로서 전이 금속 산화물 및 전이 금속 황화물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 화합물이 일반적으로 사용된다. 이들 전이 금속 산화물 및 전이 금속 황화물의 성분은 부분적으로 d-궤 또는 f-궤를 갖는 성분을 포함할 수 있다. 이러한 성분의 특정 예는 Sc, Y, 란타노이드(Lanthanoids)란, 악티늄(actinoids), Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag 및 Au이다. 이들 중 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu는 가장 적합하다.

캐소드 활성 물질은 리튬과 혼합된 임의의 상이 전이 금속 산화물 및 전이 금속 황화물로 구성되는 것이 바람직하다. 리튬 함유 캐소드 활성 물질은 리튬 하이드록사이드 또는 리튬염을 사용하여 전이 금속 산화물 또는 전이 금속 황화물을 얻는 방식으로 형성될 수 있다. 선택적으로, 이것은 제공된 전이 금속 산화물 또는 전이 금속 황화물의 혼합물 및 미리 열적으로 분해될 수 있는 리튬 하이드록사이드, 리튬 나이트라이드 또는 리튬 카보네이트를 제공하여, 상기 혼합물을 열처리하는 방식에 의해 형성될 수 있다.

#### [재충전식 아연 직렬 전지의 경우 캐소드 활성 물질]

재충전식 니켈 아연 전지의 경우의 캐소드 활성 물질로는 일반적으로 니켈 옥사이드 또는 니켈 하이드록사이드가 사용된다.

캐소드 콜렉터, 촉매제 및 방수제를 포함하는 재충전식 아연 산소 전지의 경우의 캐소드 활성 물질로서는 산소가 사용된다. 이 산소는 일반적으로 공기로부터 공급된다. 이 경우의 촉매제로서는 포러스 카본 물질, 포러스 니켈 물질 또는 구리 산화물이 일반적으로 사용된다. 사용가능한 방수제로서는 포러스 테트라플루오로에틸렌 수지와 같은 플루오로 함유 수지가 언급될 수 있다.

재충전식 브롬 아연 전지의 경우의 캐소드 활성 물질로서는 브롬이 사용된다.

#### [분리자(SEPARATOR)]

분리자는 애노드와 캐소드간에 배치되고, 애노드 및 캐소드를 내부 쇼트로부터 방지하도록 작용한다. 또, 분리자는 재충전식 전지용 전해질(또는 전해질 용액)을 보유하도록 작용한다.

분리자는 포러스 구조 또는 리튬 이온 또는 하이드록사이드 이온이 통과할 수 있도록 다수의 관통을 갖고 있는 구조를 필요로 하고, 전해질 용액에 불용해되고 안정하게 되는 것도 필요하다.

분리자는 글라스, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 플루오로 함유 수지 또는 폴리아미드로 제조된 미소 기공 구조를 갖고 있는 짜지 않은 조직 또는 얇은 막으로 일반적으로 구성될 수 있다. 선택적으로, 분리자는 금속 산화물막 또는 다수의 관통을 각각 갖고 있는 금속 산화물과 결합된 수지막으로 구성될 수 있다. 양호한 실시예에서, 분리자는 다중층 금속 산화막으로 구성된다. 이 경우에, 분리자는 덴드라이트가 통과하는 것을 효과적으로 방지하고, 이때문에 애노드와 캐소드간의 내부 쇼트의 발생은 바람직하게 방지된다. 다른 양호한 실시예에서, 분리자는 불연성 플루오로 함유 수지, 글래스 또는 금속 산화막으로 구성된다. 이 경우에, 이러한 내부 쇼트가 의외로 발생하는 경우라도 만족스럽게 얻을 수 있도록 향상된다.

#### [전해질(ELECTROLYTE)]

본 발명에서는 적합한 전해질, 용매에 용해된 상기 전해질 용액 또는 젤리틴제를 사용하여 고정된 상기 용액 물질이 사용될 수 있다. 그러나, 용매에 적합한 전해질을 용해시킴으로써 얻어진 전해질 용액은 상기 전해질 용액이 분리자에 유지되는 방식으로 일반적으로 사용된다.

전해질의 전기 전도도가 더 높으면 더 양호하다. 특히, 이것은 25°C에서의 이온 전도도가 양호하게  $1 \times 10^{-4}$  S/cm 이상, 더 양호하게는  $5 \times 10^{-4}$  S/cm 이상인 전해질을 사용하는 것이 바람직하다.

사용된 전해질은 재충전식 전지의 종류에 따라 다르다.

#### [재충전식 리튬 전지의 경우에 사용가능한 전해질]

이 경우에 사용가능한 전해질은  $H_2SO_4$ , HCl 및  $HNO_3$ 와 같은 무기산;  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CF_3SO_3^-$  또는  $BPH_4^-$  (Ph는 페닐기임)와 같은 루이스산을 포함한  $Li^+$ (리튬 이온)의 염; 및 2 이상의 상기 염의 혼합물을 포함할 수 있다.

이들 보조 전해질 외에, 소듐 이온, 포타슘 이온, 테트라알릴암모늄 이온 등과 같은 양이온을 갖고 있는 산술한 루이스산 이온이 사용될 수도 있다.

임의의 경우에는, 예를 들면 감소된 압력에서 가열 처리에 의해 탈수 또는 산소 제거시킨 후에 상기 염이

사용되는 것이 바람직하다.

전해질이 용해된 용매는 아세톤니트릴, 벤조니트릴, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디메틸포름아미드, 테트라하드로푸란, 니트로벤젠, 디클로로에탄, 디에톡시메탄, 1,2-디에톡시메탄, 클로로벤젠, γ-부티로락톤, 디옥솔란, 황화물, 니트로메탄, 디메틸 황화물, 디에톡시메탄, 메틸포에이트, 3-메틸-2-옥다졸 디논, 2-메틸타트라하이드로푸란, 3-프로필소도논, 술폰디옥사이드 포스포릴 클로라이드, 티오닐 클로라이드, 술폰리 클로라이드, 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함한다.

이들 용매에 대해서는 사용하기 전에 활성화된 알루미늄, 분자 시브, 포스포러스 펜타옥사이드 또는 할슘 클로라이드를 사용하여 탈수시키는 것이 바람직하다. 선택적으로, 이것은 알칼리 금속의 존재시 비휘발성 가스로 구성된 대기에서 중류될 수 있고, 습기 및 외부 물질은 제거된다.

전해질 용액의 누설을 방지하기 위해서는 적당한 젤라틴제를 사용하여 전해질 용액을 젤라틴화하는 것이 바람직하다.

이 경우에 사용가능한 젤라틴제는 전해질 용액의 용매가 잘 흡수되는 특성을 갖는 중합체를 포함할 수 있다. 이러한 중합체의 특정 예는 폴리메틸렌 산화물, 폴리비닐 알콜 및 폴리아크릴아미드이다.

[재충전식 아연 직렬 전지의 경우에 사용가능한 전해질]

이 경우에 사용가능한 전해질은 포타슘 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드, 리튬 하이드록사이드 등과 같은 알칼리 및 아연 브롬 등과 같은 무기염을 포함할 수 있다.

재충전식 아연 직렬 전지용 전해질 용액을 얻기 위한 이들 전해질의 용매로서는 물이 일반적으로 사용된다.

전해질 용액의 누설을 방지하기 위해서는 적당한 젤라틴제를 사용하여 전해질 용액을 젤라틴화하는 것이 바람직하다.

이 경우에 사용가능한 젤라틴제는 수용성 전해질 용액을 잘 흡수하는 특성을 갖는 중합체를 포함할 수 있다. 이러한 중합체의 특정 예는 폴리메틸렌 산화물, 폴리비닐 알콜 및 폴리아크릴아미드이다. 또, 이를 외에 스타치(starch)가 사용가능하다.

[재충전식 전지의 형태 및 구조]

본 발명에 따른 재충전식 전지의 형태에 특별한 제한은 없다.

본 발명에 따른 재충전식 전지는 플랫 라운드 형태(또는 코인형의 형태), 설린더 형태, 플라스마 형태 또는 시트형의 형태로 형성될 수 있다.

재충전식 전지가 나선 모양으로 감긴 원통형의 경우에, 애노드, 분리자 및 캐소드는 순서대로 배치되어 나선 모양으로 감기고, 이 때문에 전지 면적이 원하는 만큼 증가될 수 있고, 고전류가 충전 및 방전 동작 시 흐른다는 이점이 제공된다.

재충전식 전지가 플라스마형으로 형성된 경우에는 재충전식 전지의 하우징용 디바이스의 공간이 효과적으로 활용될 수 있다는 이점이 제공된다.

본 발명에 따른 재충전식 전지의 구조에 대해서는 단층 구조 또는 격층된 구조로 마음대로 제조될 수 있다.

제3도는 본 발명에 따른 단일층 구조 형태의 플랫 재충전식 전지의 예를 설명하는 개략적인 단면도이다. 제4도는 본 발명에 따른 나선 모양으로 감긴 원통형의 재충전식 전지의 예를 설명하는 개략적인 단면도이다.

제3도 및 제4도에서, 참조 번호(300)는 애노드 물렉터를 표시하고, 참조 번호(301)은 애노드 활성 물질(본 발명에 따른 전술한 애노드 활성 물질-유지 본체)을 표시하며, 참조 번호(302)는 애노드를 표시하고, 참조 번호(303)는 캐소드 활성 물질을 표시하고, 참조 번호(304)는 캐소드 물렉터를 표시하고, 참조 번호(305)는 애노드 단자(또는 애노드 캡)를 표시하며, 참조 번호(306)는 캐소드 캡을 표시하고, 참조 번호(307)는 분리자 및 전해질(또는 전해질 용액)을 표시하며, 참조 번호(308: 제3도)는 캐소드를 표시하고, 참조 번호(310)는 절연 패킹을 표시하며, 참조 번호(311: 제4도)는 절연 플레이트를 표시한다. 제3도에 도시된 구조에서, 캐소드 캡(306)은 캐소드 물렉터로서 작용할 수도 있다.

제3도 및 제4도에 도시된 구조의 재충전식 전지의 제조는, 예를 들면 다음 방식으로 처리된다. 즉, 애노드(302)와 캐소드 활성 물질(303)간에 배치된 분리자(307)를 포함하는 결합은 애노드 캡(306)에 위치된다. 이후, 전해질은 여기에 도입된다. 생성물은 애노드 캡(306) 및 절연 패킹(310)으로 어셈블리되어 처리를 코킹(caking)한다. 따라서, 재충전식 전지가 얻어진다.

재충전식 리튬 전지의 구성 물질의 준비 및 상기 재충전식 전지의 제조는 물과 리튬의 화학적 반응의 발생을 방지하고, 전지 내부에 물과 리튬의 화학적 반응으로 인한 열화로부터 재충전식 전지를 보호하기 위해 습기가 없는 건조 공기 대기 또는 습기가 없는 건조 비휘발성 가스 대기에서 처리되는 것이 바람직하다.

절연 패킹(310)의 구성으로서는 폴리프로필렌 수지, 플루오로 함유 수지, 폴리이미드 수지, 폴리술폰수지 또는 다양한 루버가 사용될 수 있다. 밀봉은 제3도 및 제4도에 도시된 바와 같이 절연 패킹과 같은 가스켓을 사용하여 전형적으로 처리된다. 이외에는 글라스밀봉, 접착 밀봉, 또는 용접 또는 납땜을 사용하여 처리될 수 있다.

제4도에 도시된 절연 플레이트(311)의 구성으로는 유기 수지 및 세라믹이 사용될 수 있다.

임의의 캐소드 캡(306) 및 애노드 캡(305)은 스테인레스 스틸, 티타늄 클래드 스틸, 구리 클래드 스틸,



또는 니켈 플레이트 스틸로 구성될 수 있다.

제3도 및 제4도에 도시된 임의의 구성에서, 캐소드 캔(306)은 전지 하우징으로서도 작용하도록 설계된다. 전지 하우징이 독립적으로 사용된 경우에, 전지 케이싱은 아연과 같은 금속, 스테인레스 스틸과 같은 합금, 폴리프로필렌과 같은 플라스틱, 또는 플라스틱을 갖고 있는 금속 또는 글라스 섬유 복합물로 구성될 수 있다.

제3도 및 제4도에 도시되지 않고, 제3도 및 제4도에 도시된 임의의 구성에서 적당한 안전 배출구를 사용할 수 있지만, 재충전식 전지의 내부 압력이 점차로 증가될 때 안정성을 보장하도록 적용되어, 재충전식 전지의 내부와 외부를 미미하게 함으로써 재충전식 전지의 증가된 내부 압력을 감소시킬 수 있다. 안전 배출구는 루버 또는 스프링을 포함하는 탄성체 또는 파괴 호일로 구성될 수 있다.

이어서, 본 발명은 실시예를 참조하여 더 상세히 설명하고, 이들 실시예에 대한 본 발명의 정신을 제한하지 않고 목적을 설명한다.

[실시예 1 및 비교 실시예 1]

[실시예 1]

다음 방식으로 제3도에 도시된 구조의 재충전식 리튬 전지가 준비된다.

[애노드 형성]

(1) 애노드 콜렉터 준비 : 애노드 콜렉터로서 두께가 50 $\mu$ m인 알루미늄 호일이 준비된다. 알루미늄 호일은 미끄러운 표면을 갖게 하도록 5wt.%의 포타슘 하이드록사이드를 포함하는 수용성 용액을 사용하여 에칭 처리한다.

(2) 애노드 콜렉터에 애노드 활성 물질 유지 본체의 형성 : 다수의 기공이 형성되는 층에서 50%의 다공비로 형성될 수 있는 특정 중량에 기초한 40 : 10 : 50의 특정 체적비로 혼합물로 얻기 위해 전기적 전도 물질로서의 분말성 알루미늄, 절연체 또는 반도체 물질로서 분말성 플루오로 수지 페인트(Nippon Oil Fats Co., Ltd 사제 상품명 : SUPERKONACK) 및 기공 형성 물질로서 테트라플루오로 리튬 분산을 혼합하고, 불소 수지(fluororesin) 용매로서 작용할 수 있는 크실렌을 포함한 상기 혼합물을 혼합하여 얻어진 코팅용 페이스트가 제공된다. 코팅용 페이스트는 알루미늄 호일의 미끄러운 표면에 적용되어 피복을 형성한다. 알루미늄 호일에 형성된 피복은 170°C로 건조시킨 다음 주위 온도로 천천히 건조되어 크실렌을 증발시키고, 전기적 전도 물질 및 절연 물질로 구성되고 여기에서 이격되어 분포된 다수의 기공을 포함하는 애노드 활성 물질 유지 본체는 알루미늄 호일을 포함하는 애노드 콜렉터 상에 형성된다.

따라서, 애노드가 얻어진다.

[캐소드 형성]

전해질 망간 다이옥사이드는 800°C로 열처리하여 1 : 0.4의 혼합 중량 비로 리튬 카보네이트가 혼합되어 리튬 망간 산화물을 얻는다. 생성된 리튬 망간 산화물인 경우 3 wt.%의 분말성 아세틸렌 블랙 및 5 wt.%의 분말성 폴리비닐리덴 플루오라이드가 혼합된다. 생성물은 N-메틸-2-피롤리돈이 혼합되어 페이스트형 생산물을 얻는다.

생성된 페이스트형 생산물은 건조된 다음 캐소드 콜렉터로서 알루미늄 호일의 표면에 작용된다. 따라서, 캐소드가 얻어진다.

[전해질 용액 준비]

프로필렌 카보네이트(PC) 및 디메톡시에탄(DME)로 구성된 습기가 없는 혼합된 용매를 동등한 혼합비로 제공한다. 1M(mol/l)의 테트라 플루오로 리튬 분산은 혼합된 용매에 용해된다. 따라서, 전해질 용액이 얻어진다.

[분리자]

분리자로서 다수의 관통을 갖고 있는 두께가 25 $\mu$ m인 폴리프로필렌 부재가 제공된다.

[재충전식 리튬 전지 제조]

재충전식 리튬 전지의 제조는 건조 마른 분위기에서 처리된다. 분리자는 캐소드와 애노드간에 배치되고, 생성물은 티타늄 클래드 스틸로 제조된 캐소드 캔에 삽입된다. 그 다음, 전해질 용액은 캐소드 캔에 주입된다. 생성물은 티타늄 클래드 스틸로 제조된 애노드 캔 및 플루오로 루버로 제조된 절연 패킹을 사용하여 밀봉된다. 따라서, 재충전식 리튬 전지가 얻어진다.

특히, 애노드 형성에 대한 전술한 절차는 알루미늄 호일에 형성된 애노드 활성 물질 유지 본체(여기에서 이격되어 분리된 다수의 기공을 갖고 있는)를 갖는 애노드 샘플을 얻기 위해 반복된다.

애노드 활성 물질-유지 본체에 형성된 개구에 대해, 이것의 크기 분포는 특정 표면 분석기 AUTOSORB-1-MP(QUANTACHROME Company 사제 상품명)를 사용하여 데이터로 얻고, BJH법 및 H-K법으로 데이터를 분석하여 조사된다. 결과적으로, 기공의 크기 분포가 0.5nm 근처에 피크를 갖는 것을 알 수 있다. 또, 애노드 활성 물질 유지 본체의 절연체 또는 반도체 물질로 이격되어 분포된 기공의 다공비는 수은 프로시메터 PPORESIZER 9320(MICROMETRICS Company 사)로 조사된다. 결과적으로, 다공비가 약 54%인 것을 알 수 있다.

[비교 실시예 1]

애노드 활성 물질 유지 본체의 형성시 기공 형성 물질을 사용하지 않고 재충전식 리튬 전지를 얻는 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 반복한다.

## [평가]

실시예 1 및 비교 실시예 1에서 얻어진 각 재충전식 리튬 전지에 대한 평가는 충전 및 방전 사이클 테스트를 통해 전지 특성을 참조하여 처리된다.

충전 및 방전 사이클 테스트는 다음 방식으로 처리된다. 즉, 각 재충전식 전지는 충전 및 방전 디바이스 HJ-106M(Denko Kabushiki Kaisha 사제)에 설치되고, 충전 및 방전은 충전 및 방전용 IC(각 재충전식 전지의 캐소드 활성 물질로부터 계산된 전기 용량에 기초하여 시간당 1배 전기 용량인 전류) 및 휴지시 30분의 조건에서 선택적으로 반복된다. 재충전식 리튬 전지의 경우의 다른 조건에서, 충전 동작시의 컷 오프 전압은 4.5V로 형성되고, 방전 동작시 컷 오프 전압은 2.5V로 형성된다. 유사하게, 재충전식 아연-직렬 전지의 경우에, 충전 동작시 컷 오프 전압은 2.0V로 형성되고, 방전 동작시의 컷 오프 전압은 0.9V로 형성된다.

충전 및 방전 사이클 테스트는 충전 동작에 의해 초기화된다. 각 재충전식 전지에 대한 충전 및 방전 테스트에서는 충전 및 방전식 전지의 단위 체적당 전기 용량(즉, 에너지 밀도, 즉 방전 에너지 밀도) 및 충전 및 방전 사이클 수명을 관찰된다. 전지 용량은 충전 및 방전 사이클 수명은 용량이 초기 전지 용량의 60% 이하가 될 때까지 반복되는 충전 및 방전 사이클의 수를 기초로 한다.

얻어진 관찰 결과는 공동으로 표 1에 표시된다. 표 1에 표시된 실시예 1의 도표 각각은 1로 되어 있는 비교 실시예 1의 대응값에 대한 값이다.

표 1에 표시된 결과로부터, 실시예 1에서 얻어진 재충전식 전지는 비교 실시예 1에서 얻어진 재충전식 전지보다 더 연장된 충전 및 방전 사이클 수명 및 큰 우수한 에너지 밀도를 가지고 있음을 알 수 있다.

## [실시예 2 및 비교 실시예 2]

## [실시예 2]

다음 방식으로 제3도에 도시된 구성의 재충전식 리튬 전지가 준비된다.

(1) 애노드 콜렉터 준비 : 애노드 콜렉터로서 두께가 50 $\mu$ m인 알루미늄 호일이 제공된다.

(2) 애노드 콜렉터 상에 애노드 활성 물질 유지 본체 형성 : 1 : 1의 혼합 중량 비(전기적 전도 물질로서)로 니켈 초미세 분말성 물질(5m<sup>2</sup>/g의 특정 표면적을 갖고 있음) 및 얇은 조각의 니켈 물질을 포함하는 혼합물, 디아미노디벤조-18-크라운-6 및 테레프탈산을 액화 중합하여 얻어진 크라운 폴리머(crown polymer), 및 기공 형성 물질로서 테트라플루오로 리튬 붕소를 다수의 기공이 형성된 층에 37%의 다공비로 형성될 수 있도록 특정 중량에 기초한 50 : 50 : 51의 특정 체적비로 혼합하여 혼합물을 형성하고, 상기 혼합물을 크라운 폴리머 용매로서 작용할 수 있는 N-메틸-2-피롤리돈과 혼합하여 얻어진 코팅용 페이스트가 제공된다. 코팅용 페이스트는 알루미늄 호일의 표면 상에 적용되어, 표면 상에 피복을 형성한다. 따라서, 알루미늄 호일 상에 형성된 피복은 170°C에서 건조한 다음 주위 온도로 서서히 건조되어 N-메틸-2-피롤리돈을 증발시키고, 전기적 도전 물질 및 절연 물질로 구성되고, 여기에 이격되어 분포된 다수의 기공을 포함하는 애노드 활성 물질-유지 본체는 알루미늄 호일을 포함하는 애노드 콜렉터 상에 형성된다.

따라서, 애노드가 얻어진다.

## [캐소드 형성]

전해질 망간 디옥사이드는 800°C로 열처리한 다음 1 : 0.4의 혼합 중량비로 리튬 카보네이트와 혼합되어 리튬 망간 산화물을 얻는다. 생성된 리튬 망간 산화물의 경우, 3wt%의 분말성 아세틸렌 블랙 및 5wt%의 분말성 테트라플루오로에틸렌이 혼합된다. 생성물은 N-메틸-2-피롤리돈이 혼합되어 페이스트형 생산물을 얻는다.

생성된 페이스트형 생산물은 건조되는 캐소드 콜렉터로서 알루미늄 호일의 표면에 적용된다. 따라서, 캐소드가 얻어진다.

## [전해질 용액 준비]

프로필렌 카보네이트(PC) 및 디메톡시에탄(DME)로 구성된 습기가 없는 혼합된 용매를 동등한 혼합비로 제공한다. 1M(mol/l)의 테트라플루오로 리튬 붕산은 혼합된 용매에 용해된다. 따라서, 전해질 용액이 얻어진다.

## [분리자]

분리자로서 다수의 관통을 갖고 있는 두께가 25 $\mu$ m인 폴리프로필렌 부재가 제공된다.

## [재충전식 리튬 전지 제조]

재충전식 리튬 전지의 제조는 대기 분위기에서 처리된다. 분리자는 캐소드와 애노드간에 배치되고, 생성물은 티타늄 클래드 스틸로 제조된 캐소드 캔에 삽입된다. 그 다음, 전해질 용액은 캐소드 캔에 주입된다. 생성물은 티타늄 클래드 스틸로 제조된 애노드 캔 및 플루오로 루비로 제조된 절연 패킹을 사용하여 밀봉된다. 따라서, 재충전식 리튬 전지가 얻어진다.

특히, 애노드 형성에 대한 전술한 절차는 알루미늄 호일에 형성된 애노드 활성 물질 유지 본체(여기에서 이격되어 분리된 다수의 기공을 갖고 있는)를 갖는 애노드 샘플을 얻기 위해 반복된다.

애노드 활성 물질-유지 본체에 형성된 개구에 대해, 절연체 또는 반도체 물질의 분포는 실시예 1과 동일한 방식으로 조사된다. 결과적으로, 다수의 기공은 애노드 활성 물질-유지 본체의 생성물의 약 37%의 다공비로 이격되어 분포됨을 알 수 있다.

## [비교 실시예 2]

실시에 2의 절차는 애노드 활성 물질-유지 본체의 형성시 기공 형성 물질을 사용하지 않고 재충전식 리튬 전지를 얻는 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 반복한다.

#### [평가]

실시에 2 및 비교 실시예 2에서 얻어진 각 재충전식 리튬 전지에 대한 평가는 실시예 1 및 비교 실시예 1에 대한 평가에 설명된 방식으로 전지 특성에 관련하여 행해졌다.

얻어진 평가 결과는 표 2에 총체적으로 표시된다. 표 2에 표시된 실시예 2에 대한 도표 각각은 10이 되어 있는 비교 실시예 2의 대응값에 대한 값이다.

표 1에 표시된 결과로부터, 실시예 2에서 얻어진 재충전식 전지는 비교 실시예 2에서 얻어진 재충전식 전지보다 더 연장된 충전 및 방전 사이클 수명 및 큰 우수한 에너지 밀도를 가지고 있다.

#### [실시에 3 및 비교 실시예 3]

##### [실시에 3]

애노드가 다음 방식으로 형성되는 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복함으로써 제3도에 도시된 구성의 재충전식 리튬 전지가 준비된다.

##### [애노드 형성]

(1) 애노드 콜렉터 준비 : 애노드 콜렉터로서 두께가 50 $\mu$ m인 니켈 호일이 제공된다.

(2) 애노드 콜렉터 상에 애노드 활성 물질-유지 본체 형성 : 테트라부톡시 티타늄, 이소프로필 알콜, 물 및 염산은 60°C로 열처리된 다음 혼합되어 슬 용액을 얻는다. 슬 용액인 경우, 천연 흑연, 카본 섬유 및 니켈 초미세분말 물질(전기 도전 물질)을 포함하는 혼합물, 600°C로 열처리된 전기적 도전 물질의 병크값의 1/9에 해당하는 양으로 상기 테트라부톡시 티타늄을 소결된 티타늄 산화물 본체로 변환시킬 수 있는 양의 폴리 2-메틸-2-옥사플린, 및 시클로헥사논은 잘 혼합되어 코팅용 페이스트를 얻는다.

코팅용 페이스트는 니켈 호일의 표면에 적용되어 이들 상에 피복을 형성한다. 따라서, 니켈 호일 상에 형성된 피복은 600°C로 열 처리된 다음 주위 온도로 서서히 건조되며, 전기적 전도 물질 및 절연 물질로 구성되고, 여기에 이격되어 분포된 다수의 기공을 포함하는 애노드 활성 물질 유지 본체는 니켈 호일을 포함하는 애노드 콜렉터 상에 형성된다.

따라서, 재충전식 리튬 전지가 얻어진다.

특히, 애노드 형성에 대한 전술한 절차는 니켈 호일에 형성된 애노드 활성 물질 유지 본체(여기에서 이격되어 분리된 다수의 기공을 갖고 있는)를 갖는 애노드 샘플을 얻기 위해 반복된다.

애노드 활성 물질-유지 본체에 형성된 개구에 대해, 이들 분포는 실시예 1과 동일 방식으로 조사된다. 결과적으로, 다수의 기공은 애노드 활성 물질 유지 본체의 생성물의 약 24%의 다공비로 이격되어 분포됨을 알 수 있다.

##### [비교 실시예 3]

애노드가 다음 방식으로 제공되어 재충전식 리튬 전지를 얻는 것을 제외하고는 실시예 3의 절차를 반복한다.

즉, 천연 흑연, 카본 섬유 및 니켈 초미세분말 물질 및 분말형 폴리비닐리덴 플루오로는 혼합되어 혼합물을 얻는다. 그 다음, 혼합물은 N-메틸-2-피롤리돈이 혼합되어 코팅용 페이스트를 얻는다.

코팅용 페이스트는 니켈 호일의 표면에 적용되어 이들 상에 피복을 형성한다. 따라서, 니켈 호일 상에 형성된 피복은 200°C로 열 처리된 다음, 주위 온도로 서서히 건조되며, 전기적 전도 물질 및 절연 물질로 구성된 애노드 활성 물질 유지 본체는 니켈 호일을 포함하는 애노드 콜렉터 상에 형성된다.

따라서, 재충전식 리튬 전지가 얻어진다.

#### [평가]

실시에 3 및 비교 실시예 3에서 얻어진 각 재충전식 리튬 전지에 대한 평가는 실시예 1 및 비교 실시예 1에 대한 평가에 설명된 방식으로 전지 특성에 관련하여 행해진다. 얻어진 평가 결과는 표 3에 총체적으로 표시된다. 표 3에 표시된 실시예 3에 대한 도표 각각은 1로 되어 있는 비교 실시예 3의 대응값에 대한 값이다.

표 3에 표시된 결과로부터, 실시예 3에서 얻어진 재충전식 전지는 비교 실시예 3에서 얻어진 재충전식 전지보다 더 연장된 충전 및 방전 사이클 수명 및 큰 우수한 에너지 밀도를 가지고 있다.

#### [실시에 4]

##### [실시에 4 및 비교 실시예 4]

다음 방식으로 제3도에 도시된 구성의 재충전식 니켈 아연 전지가 준비된다.

##### [애노드 형성]

애노드 콜렉터로서 구리 편향 금속이 제공된다.

분말성 아연 및 분말성 아연 산화물로 구성된 80 중량부의 혼합물은 바인더로서 80%의 비누화값을 갖고 있는 20 중량부의 폴리비닐 알콜 및 20 중량부의 물이 혼합되어 혼합물을 얻는다. 혼합물은 선정된 양으로 에틸 알콜 및 아조비스이소부틸로니트릴과 혼합되어 코팅용 페이스트를 얻는다. 코팅용 페이스트는 건조 동안 압축되어 구리 편향 금속의 각 대향면에 적용된다. 생성물은 자외선의 조사로 가교 결합 처리하여

감소된 압력에서 150°C로 열처리된다.

이에 따라 처리된 구리 편향 금속은 건조 동결된 다음 물에 세척되어 가고 결합되지 않은 폴리비닐 알콜을 제거한다. 따라서, 애노드가 얻어진다.

얻어진 애노드는 여기에 이격하여 형성된 다수의 기공을 갖는 것을 알 수 있다. 형성된 기공의 다공비는 실시예 1와 동일한 방식으로 조사된다. 결과적으로, 다공비가 약 17%임을 알 수 있다.

#### [캐소드 형성]

분말성 니켈 및 니켈 하이드록사이드를 혼합함으로써 얻어진 혼합물에 대해, 결합제 및 물과 같은 카르복시메틸 셀룰로오스는 혼합되어 페이스트형 생산물이 얻어진다. 페이스트형 생산물은 니켈 거품 부재(Sumitomo Electric Industries, Ltd 사제 상품명: CELMET)에 적용되어 페이스트형 생산물로 충전된 거품 부재를 형성한다. 생성물은 건조동안 압축하여 건조된다. 따라서, 캐소드가 얻어진다.

#### [전해질 용액]

30wt%의 포타슘 하이드록사이드 및 리튬 하이드록사이드를 포함하는 수용성 용액이 제공된다.

#### [분리자]

분리자로서 다수의 판통을 갖고 있는 두께가 25 $\mu$ m인 천수성 처리된 폴리프로필렌 부재가 제공된다.

#### [재충전식 니켈 마연 전지 제조]

재충전식 마연 니켈 전지의 제조는 건조 아르곤 분위기에서 처리된다. 분리자는 캐소드와 애노드간에 배치되고, 생성물은 티타늄 클래드 스틸로 제조된 전지 하우징(또는 캐소드 캔)으로 삽입된다. 그 다음, 전해질 용액은 캐소드 캔에 주입된다. 생성물은 티타늄 클래드 스틸로 제조된 애노드 캡 및 플루오로 루버로 제조된 절연 패킹을 사용하여 밀봉된다. 따라서, 재충전식 니켈 마연 전지가 얻어진다.

#### [비교 실시예 4]

실시예 4의 절차는 애노드 형성에서 가고 결합하지 않은 폴리비닐 알콜의 제거 뿐만 아니라 냉각-건조 처리되지 않고, 재충전식 니켈 마연 전지를 얻는 것을 제외하고 반복된다.

#### [평가]

실시예 4 및 비교 실시예 4에서 얻어진 각 재충전식 니켈 마연 전지에 대한 평가는 실시예 1 및 비교 실시예 1에 대한 평가에 기술된 방식으로 전지 특성에 관련하여 행해졌다.

얻어진 평가 결과는 표 4에 총체적으로 표시되어 있다. 표 4에 표시된 실시예 4의 각각의 도표는 1로 되어 있는 비교 실시예 4의 대응값에 대한 값이다.

표 4에 표시된 결과로부터, 실시예 4에서 얻어진 재충전식 전지는 비교 실시예 4에서 얻어진 재충전식 전지보다 더 연장된 충전 및 방전 사이클 수명 및 큰 우수한 에너지 밀도를 가지고 있다.

#### [실시예 5 및 비교 실시예 5]

#### [실시예 5]

재충전식 마연-산소 전지는 다음과 같은 방식으로 제조되었다.

#### [애노드 형성]

80 중량부의 양으로 분말성 마연 및 분말성 산화 마연으로 구성된 혼합물에 화합물을 얻기 위해 결합제로서 99%의 비누화값을 가진 20 중량부의 폴리비닐 알콜 및 20 중량부의 물이 혼합하였다. 코팅용 페이스트를 얻기 위해 2 중량부의 소듐 하이드록겐 카보네이트를 화합물에 혼합하였다. 코팅 페이스트를 동 편향 금속의 대형면 각각에 도포시킨 후에 건조와 동시에 압착을 가했다. 이 생성물을 80°C에서 가열 처리하여 탈포시킨 후, 이어서 메탄올로 세정한 후에 건조시켰다.

이때, 얻어진 애노드에 다수의 기공이 이격 분포된 것이 발견되었다. 형성된 기공의 기공율은 실시예 1과 동일한 방식으로 조사되었다. 그 결과, 기공율이 약 41%인 것으로 밝혀졌다.

#### [캐소드 형성]

아세틸렌블랙, 이산화망간 및 이산화코발트로 구성된 혼합물에 분말성 폴리테트라플루오로에틸렌을 혼합하였다. 생성된 혼합물에 페이스트상 생성물을 얻기 위해 5중량%의 기실렌 양으로 분말성 플루오로수지 페인트 수퍼코낙(SUPERKONACK)(니폰 오일즈 앤드 패츠사제의 상품명)을 용해함으로써 얻어진 용액을 혼합하였다. 니켈 도금된 동 메쉬 부재의 표면 상에 페이스트상 생성물을 도포한 후 건조하고, 그 후에 니켈 도금된 동 메쉬 부재 표면에 형성된 코팅을 경화하기 위해 감소된 압력하에서 170°C로 열처리하였다. 이렇게 생성된 혼합물을 애노드를 얻기 위해 열압 롤러를 사용하여 열압 처리하였다.

#### [전해질 용액]

전해질 용액으로서 수산화리튬을 포함하는 28중량% 수산화리튬 수용액을 제공하였다.

#### [분리자]

재충전식 전지에 중래의 셀로판 분리자를 제공하였다.

#### [재충전식 마연-산소 전지의 제조]

애노드와 캐소드 사이에 분리자를 배치하였다. 생성물을 공기 역세스 구멍을 가진 티탄 피복 스테인레스 스틸로 된 캐소드 캔 속으로 주입했다. 이어서 그 속에 전해질 용액을 주입했다. 이 생성물을 티탄 피복

스테인레스 스틸로 이루어진 애노드 캡 및 플루오로 고무로 이루어진 절연 패킹을 사용하여 밀봉하였다. 이와 같이 하여 재충전식 마연-산소 전지를 얻었다.

[비교 실시예 5]

애노드 형성에 있어서, 소듐 하이드로젠 카보네이트를 사용하지 않고 재충전식 마연-산소 전지를 얻는 것을 제외하고는 실시예 5의 절차를 반복하였다.

[평가]

실시예 5 및 비교 실시예 5에서 얻어진 재충전식 마연-산소 전지 각각에 대하여 실시예 1 및 비교 실시예 1에 대한 평가 방식에 따른 전지 특성과 관련하여 평가가 행해졌다.

[비교 실시예 1]

얻어진 평가의 결과치가 총체적으로 표 5에 도시되어 있다. 표 5에서 실시예 5에 대한 도표 각각은 1로 되어 있는 비교 실시예 5의 대응 값에 대한 값이다.

표 5에 도시되어 있는 결과치로부터, 실시예 5에서 얻어진 재충전식 전지는 비교 실시예 5에서 얻어진 재충전식 전지보다도 향상된 충전 및 방전 사이클 수명과, 우수한 에너지 밀도를 갖고 있음을 알 수 있다.

[실시예 6]

애노드 형성에 있어서, 테트라 플루오로 리튬 보레이트에 대한 비 용적비를 5개의 상이한 용적비로 변환하여 표 6에 도시한 바와 같이 각각의 경우에 서로 다른 기공률을 제공하여 5개의 서로 다른 재충전식 리튬 전지를 얻는 것을 제외하고 실시예 2의 절차를 반복하였다.

3개의 재충전식 전지 각각에 대하여 실시예 1 및 비교 실시예 1에 대한 평가 방식에 따라 평가가 행해졌다. 얻어진 평가 결과치가 총체적으로 표 6에 도시되어 있다. 표 6에서, 실시예 2에서는 얻어진 평가 결과치는 비교 목적으로 도시되었다. 충전 및 방전 사이클 수명 및 에너지 밀도와 관련하여 실시예 2 및 실시예 6의 도표 각각은 1로 되어 있는 비교 실시예 2의 대응 값에 관련된 값이다.

[표 1]

	실시예 1	비교 실시예 1
충전 및 방전 사이클 수명	2.8	1.0
에너지 밀도	1.21	1.0

[표 2]

	실시예 2	비교 실시예 2
충전 및 방전 사이클 수명	1.9	1.0
에너지 밀도	1.12	1.0

[표 3]

	실시예 3	비교 실시예 3
충전 및 방전 사이클 수명	1.7	1.0
에너지 밀도	1.24	1.0

[표 4]

	실시예 4	비교 실시예 4
충전 및 방전 사이클 수명	2.1	1.0
에너지 밀도	1.23	1.0

[표 5]

	실시예 5	비교 실시예 5
충전 및 방전 사이클 수명	2.1	1.0
에너지 밀도	1.18	1.0

[표 6]

	비교 실시예 2	실시예 6		실시예 2	실시예 6		
다공성 비	0	10	20	37	80	90	95
충전 및 방전 사이클 수명	1.0	1.4	1.6	1.9	2.0	1.1	0.9
에너지 밀도	1.0	1.07	1.10	1.12	1.11	1.05	0.75

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

애노드(anode), 캐소드(cathode), 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치된 분리자(separator), 및 상기 애노드 및 상기 캐소드와 접촉하도록 배치된 전해질 또는 전해질 용액을 포함하는 재충전식 전지(rechargeable battery)에 있어서, 상기 애노드 및 상기 캐소드 중에서, 적어도 애노드는 (a) 전기 전도성 물질과, (b) 전지 반응에 기여하는 이온은 통과시키되, 충전 동작시 피착된 애노드 활성 물질(anode active material)은 전혀 통과시키지 않거나 또는 거의 통과시키지 않는 특성을 갖는 절연체 또는 반도체 물질을 포함하는 애노드 활성 물질 유지 본체를 포함하고, 상기 절연체 또는 반도체 물질(b)은 내부에 다수의 기공들이 분산되어 있는 구조를 갖고 있으며, 및 상기 애노드 활성 물질 유지 본체 내부에는 기공들이 10% 이상으로 다수의 기공들이 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 애노드는 애노드 물렉터를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

## 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 기공은 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

## 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체에 분산된 상기 기공은 0.15 nm 내지 100 nm 영역에서 크기 분산 피크 값(size distribution peak)을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

## 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

## 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 접속되어 통합 접속부(integral connection)를 갖도록 상기 애노드 활성 물질 유지 본체 내에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.



는 재충전식 전지.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질이 통합 접속부를 갖는 것과 동시에 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 피복되도록 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 통합 접속부를 갖고 있는 복수의 아일랜드(island)를 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 피복됨과 동시에 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산되어 있는 복수의 아일랜드를 갖고, 상기 복수의 아일랜드는 통합 접속부를 갖도록 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 서로 접속되어 있는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 애노드는 충전 및 방전 사이클의 반복시, 반복적으로 팽창 또는 수축될 때 거의 변형되거나 깨지지 않도록 하는 완충 특성(cushioning property)을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 11

제2항에 있어서, 적어도 상기 애노드 활성 물질 유지 본체의 전기 전도성 물질은 상기 애노드 콜렉터와 전기적으로 접촉되는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 12

제2항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질이 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 접속되어 통합 접속부를 갖도록 상기 애노드 활성 물질 유지 본체 내에 분산되어 있고, 적어도 상기 전기 전도성 물질이 상기 애노드 콜렉터와 전기적으로 접촉되는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 13

제2항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질이 통합 접속부를 가지는 것과 동시에 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 피복되도록 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산되어 있으며, 적어도 상기 전기 전도성 물질이 상기 애노드 콜렉터와 전기적으로 접촉되는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 14

제2항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 통합 접속부를 갖는 복수의 아일랜드를 갖고 있으며, 상기 전기 전도성 물질은 상기 애노드 콜렉터와 전기적으로 접촉되는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 15

제2항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 피복됨과 동시에 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산되어 있는 복수의 아일랜드를 갖고, 상기 복수의 아일랜드는 통합 접속부를 갖도록 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 서로 접속되며, 적어도 상기 전기 전도성 물질은 상기 애노드 콜렉터와 전기적으로 접촉되는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 유기 고분자 물질(organic high molecular material), 무기 고분자 물질(inorganic high molecular material), 및 이들 유기 고분자 물질 및 무기 고분자 물질의 화합물로 이루어진 그룹(group)으로부터 선택된 부재를 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 라운드 형(round form), 박편형의 형태(flake-like form), 체인형의 형태(chain-like form), 스폰지형의 형태(sponge-like form), 및 이들 형태들을 2개 또는 그 이상 결합시킨 형태로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 형태를 포함하는 구성을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 1  $\mu\text{m}$  이상의 고유 표면적(specific surface area)을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 19

제1항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 전지 반응에 기여하는 이온 직경보다 큰 크기의 캡을 가진 분자 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 20

제1항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 전지 반응에 기여하는 이온은 통과시키되 충전 동작시

피착된 애노드 활성 물질을 전혀 통과시키지 않거나 또는 거의 통과시키지 않는 분자 구조 또는 미소 기공을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 21

제1항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 전해질 또는 전해질 용액과는 반응하지 않거나 또는 불용성인 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 22

제1항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 전자 기부 특성(electron donating property)을 가진 엘리먼트 혹은 그룹을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 23

제22항에 있어서, 상기 전자 기부 특성을 가진 엘리먼트는 짝짓지 않은 전자(unpaired electron), 짝지은 전자(paired electron), 및 d-전자(d-electron)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 전자를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 24

제22항에 있어서, 상기 전자 기부 특성을 갖는 그룹은  $\pi$ -전자를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 25

제22항에 있어서, 상기 전자 기부 특성을 갖는 엘리먼트는 적어도 산소, 질소, 및 황산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 엘리먼트를 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 26

제1항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 대형 고리 분자 구조(large ring molecular structure)를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 27

제1항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 방향성 고리 분자 구조(aromatic ring molecular structure)를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 28

제1항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 불소 수지(fluororesin)인 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 29

제1항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 에테르 결합(ether bond)을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 30

제1항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 카르보닐 그룹(carbonyl group)을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 31

제1항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 인 또는 질소 원자에 의해 제공되는 2중결합(double bond)을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 32

제1항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 유리질 금속 산화 물질(glassy metal oxide)을 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 33

제1항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 가교 결합된 분자 구조(crosslinked molecular structure)를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 34

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 탄소, 흑연, Ni, Al, Cu, Ti, Pt로부터 선택된 하나 이상의 물질, 이들 금속의 합금, 및 스테인레스 스틸(stainless steel)을 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 35

제1항에 있어서, 충전 동작시 피착된 애노드 활성 물질은 리튬(lithium)인 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 36

제1항에 있어서, 충전 동작시 피착된 애노드 활성 물질은 아연(zinc)인 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 37

제1항에 있어서, 상기 캐소드는 애노드 활성 물질, 전기 전도성 물질, 및 절연체 또는 반도체 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 38

제1항에 있어서, 상기 캐소드는 5% 이상의 기공율로 내부에 분산된 다수의 기공을 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 39

제38항에 있어서, 상기 분산된 기공은 0.2 nm 내지 100 nm 영역에서 크기 분산 및 피크 값을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 40

제37항에 있어서, 상기 캐소드의 절연체 또는 반도체 물질은 유기 고분자 물질, 무기 고분자 물질, 및 이들 유기 고분자 물질 및 무기 고분자 물질의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 부재를 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 41

제37항에 있어서, 상기 캐소드의 전기 전도성 물질은 라운드 형태, 박편형의 형태, 체인형의 형태로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 형태 및 이들 형태들을 둘 또는 그 이상 결합시킨 형태를 포함하는 구성을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 42

제37항에 있어서, 상기 캐소드의 절연체 또는 반도체 물질은 전자 기부 특성을 가진 엘리먼트 또는 그룹을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 43

제42항에 있어서, 상기 전자 기부 특성을 갖는 엘리먼트는 짝짓지 않은 전자, 짝지은 전자, 및 d-전자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 전자를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 44

제42항에 있어서, 상기 전자 기부 특성을 갖는 그룹은  $\pi$ -전자를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 45

제42항에 있어서, 상기 전자 기부 특성을 갖는 엘리먼트는 적어도 산소, 질소, 및 황산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 엘리먼트를 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

#### 청구항 46

재충전식 전지의 애노드에 있어서, 상기 애노드는 (a) 전기 전도성 물질과, (b) 전지 반응에 기여하는 미온은 통과시키되, 충전 동작시 피착된 애노드 활성 물질은 전혀 통과시키지 않거나 또는 거의 통과시키지 않는 특성을 갖는 절연체 또는 반도체 물질을 포함하는 애노드 활성 물질 유지 본체를 갖고, 상기 절연체 또는 반도체 물질 (b)는 내부에 다수의 기공들이 분산되어 있는 구조를 갖고 있으며, 및 상기 애노드 활성 물질 유지 본체 내부에는 기공들이 10% 이상으로 다수의 기공들이 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 47

제46항에 있어서, 상기 애노드는 애노드 콜렉터를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 48

제46항에 있어서, 상기 기공은 상기 절연체 또는 반도체 물질에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 49

제46항에 있어서, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체에 분산된 기공은 0.15 nm 내지 100 nm 영역에서 크기 분산 피크 값을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 50

제46항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 51

제46항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 접속되어 통합 접속부

를 갖도록 상기 애노드 활성 물질 유지 본체 내에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 52

제46항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질이 통합 접속부를 갖는 것과 동시에 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 피복되도록 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 53

제46항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 통합 접속부를 갖고 있는 복수의 아일랜드를 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 54

제46항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 피복될과 동시에 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산되어 있는 복수의 아일랜드를 갖고, 상기 복수의 아일랜드는 통합 접속부를 갖도록 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 서로 접속되어 있는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 55

제46항에 있어서, 상기 애노드는 충전 및 방전 사이클의 반복시, 반복적으로 팽창 또는 수축될 때 거의 변형되거나 깨지지 않도록 하는 완충 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 56

제47항에 있어서, 적어도 상기 애노드 활성 물질 유지 본체의 전기 전도성 물질은 상기 애노드 콜렉터와 전기적으로 접촉되는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 57

제47항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질이 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 접속되어 통합 접속부를 갖도록 애노드 활성 물질 유지 본체 내에 분산되어 있으며, 적어도 상기 전기 전도성 물질이 상기 애노드 콜렉터와 전기적으로 접촉되는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 58

제47항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질이 통합 접속부를 가지는 것과 동시에 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 피복되도록 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산되어 있으며, 적어도 상기 전기 전도성 물질이 상기 애노드 콜렉터와 전기적으로 접촉되는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 59

제47항에 있어, 상기 전기 전도성 물질은 통합 접속부를 갖는 복수의 아일랜드를 갖고 있으며, 상기 전기 전도성 물질은 상기 애노드 콜렉터와 전기적으로 접촉되는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 60

제47항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 피복될과 동시에 상기 절연체 또는 반도체 물질 내에 분산되어 있는 복수의 아일랜드를 갖고, 상기 복수의 아일랜드는 통합 접속부를 갖도록 상기 절연체 또는 반도체 물질에 의해 서로 접속되며, 적어도 상기 전기 전도성 물질은 상기 애노드 콜렉터와 전기적으로 접촉되는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 61

제46항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 유기 고분자 물질, 무기 고분자 물질, 및 이들 유기 고분자 물질 및 무기 고분자 물질의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 부재를 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 62

제46항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 라운드 형, 박편형의 형태, 체인형의 형태, 스폰지형의 형태, 및 이들 형태들을 2개 또는 그 이상 결합시킨 형태로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 형태를 포함하는 구성을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 63

제46항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 1  $\mu\text{m}$  이상의 고유 표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 64

제46항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 전지 반응에 기여하는 이온 직경보다 큰 크기의 캡을 가진 분자 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 65

제46항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 전지 반응에 기여하는 이온은 통과시키되 충전 동작시 피착된 애노드 활성 물질을 전혀 통과시키지 않거나 또는 거의 통과시키지 않는 분자 구조 또는 미소 기

공을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 66

제46항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 전해질 또는 전해질 용액과 반응하지 않거나 또는 불용성인 것을 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 67

제46항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 전자 기부 특성을 가진 엘리먼트 혹은 그룹을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 68

제67항에 있어서, 상기 전자 기부 특성을 갖는 엘리먼트는 짝짓지 않은 전자, 짝지은 전자, 및 d-전자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 전자를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 69

제67항에 있어서, 상기 전자 기부 특성을 갖는 그룹은  $\pi$ -전자를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 70

제67항에 있어서, 상기 전자 기부 특성을 갖는 엘리먼트는 적어도 산소, 질소, 및 황산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 엘리먼트를 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 71

제46항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 대형 고리 분자 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 72

제46항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 방향성 고리 분자 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 73

제46항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 불소 수지인 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 74

제46항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 에테르 결합을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 75

제46항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 카르보닐 그룹을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 76

제46항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 인 또는 질소 원자에 의해 제공되는 2중결합을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 77

제46항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 유리질 금속 산화 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 78

제46항에 있어서, 상기 절연체 또는 반도체 물질은 가교 결합된 분자 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 79

제46항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 탄소, 흑연, Ni, Al, Cu, Ti, Pt로부터 선택된 하나 이상의 물질, 이들 금속의 합금, 및 스테인레스 스틸을 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 80

제46항에 있어서, 재충전식 전지에 있어서 애노드 활성 물질로서 리튬이 사용되는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

#### 청구항 81

제46항에 있어서, 재충전식 전지에 있어서 애노드 활성 물질로 아연이 사용되는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드.

**청구항 82**

재충전식 전지의 애노드를 제조하는 공정에 있어서, i) 애노드 콜렉터로서 작용할 수 있는 기판과, a) 전기 전도성 물질, b) 전지 반응에 기여하는 이온을 통과시키되 충전 동작시 피착되는 애노드 활성 물질을 전혀 통과시키지 않거나 또는 거의 통과시키지 않는 특성을 가진 절연체 또는 반도체 물질, 및 c) 기공들을 형성할 수 있는 물질로 이루어지는 화합물을 제공하는 단계, ii) 상기 기판 상에 피복을 형성하기 위해 상기 기판의 면 상에 화합물을 도포하는 단계, 및 iii) 상기 피복에 이격 분산된 다수의 기공을 형성하도록 상기 피복에 포함된 상기 물질(c)을 제거하는 단계를 포함하므로써, 상기 기판 상에 애노드 활성 물질 유지 본체를 형성하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드 제조 공정.

**청구항 83**

제82항에 있어서, 상기 단계 (ii)에서 기판 상에 형성된 피복에 열처리 또는 반응 처리를 하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드 공정.

**청구항 84**

제82항에 있어서, 상기 단계 (ii)에서 기판에 화합물을 도포하는 것을 침적 피복(dip coating), 스프레이 피복(spray coating), 코우터 피복(coater), 스크린 프로세스 프린팅(screen processing printing), 및 롤 피복(roll coating)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 피복 처리에 의해 행해지는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 애노드 공정.

**청구항 85**

애노드, 분리자, 캐소드, 전해질 또는 전해질 용액, 및 하우징을 포함하는 재충전식 전지를 제조하는 공정에 있어서, 상기 애노드를 형성하는 단계는, i) 애노드 콜렉터로서 작용할 수 있는 기판, 및 a) 전기 전도성 물질, b) 전지 반응에 기여하는 이온을 통과시키되 충전 동작시 배치되는 애노드 활성 물질을 전혀 통과시키지 않거나 또는 거의 통과시키지 않는 특성을 가진 절연체 또는 반도체 물질, 및 c) 기공들을 형성할 수 있는 물질로 이루어지는 화합물을 제공하는 단계, ii) 상기 기판 상에 피복을 형성하도록 상기 기판의 면 상에 화합물을 도포하는 단계, 및 iii) 상기 피복에 이격 분산된 다수의 기공을 형성하도록 상기 피복에 포함된 상기 물질(c)을 제거하는 단계를 포함하며, 상기 기판에 애노드 활성 물질 유지 본체를 형성하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 제조 공정.

**청구항 86**

제85항에 있어서, 상기 애노드 형성 단계는 상기 단계 (ii)에서 상기 기판 상에 형성된 피복에 열처리 또는 반응 처리를 하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 제조 공정.

**청구항 87**

제85항에 있어서, 상기 단계 (ii)에서 상기 기판 상에 화합물을 도포하는 것은 침적 피복, 스프레이 피복, 코우터 피복, 스크린 프로세스 프린팅, 및 롤 피복으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 피복 처리에 의해 행해지는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지 제조 공정.

**청구항 88**

제1항에 있어서, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체는 전기 전도성 물질이 없는 표면 영역을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

**청구항 89**

제46항에 있어서, 상기 애노드 활성 물질 유지 본체는 전기 전도성 물질이 없는 표면 영역을 갖는 것을 특징으로 하는 재충전식 전지.

도면



図1

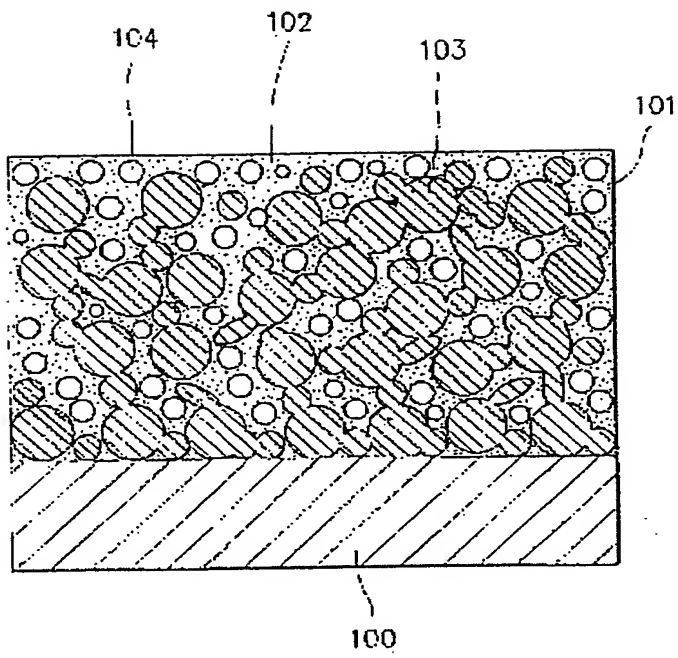
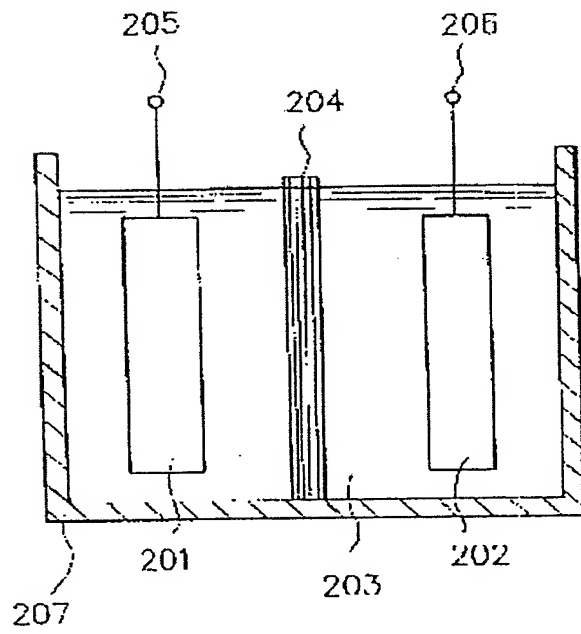


図2



E03

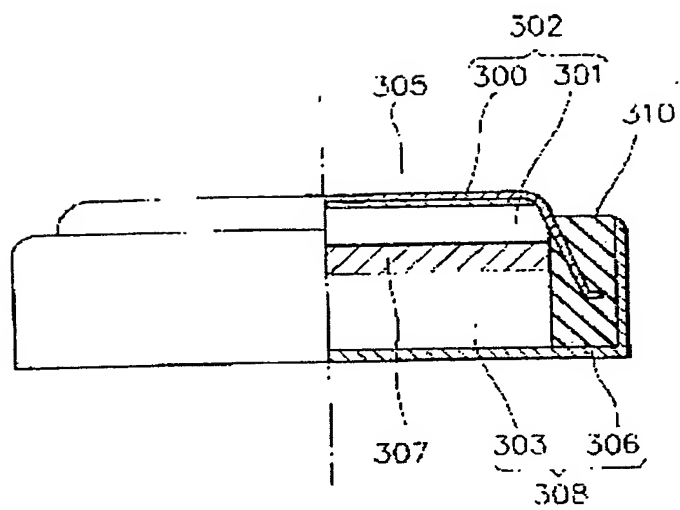
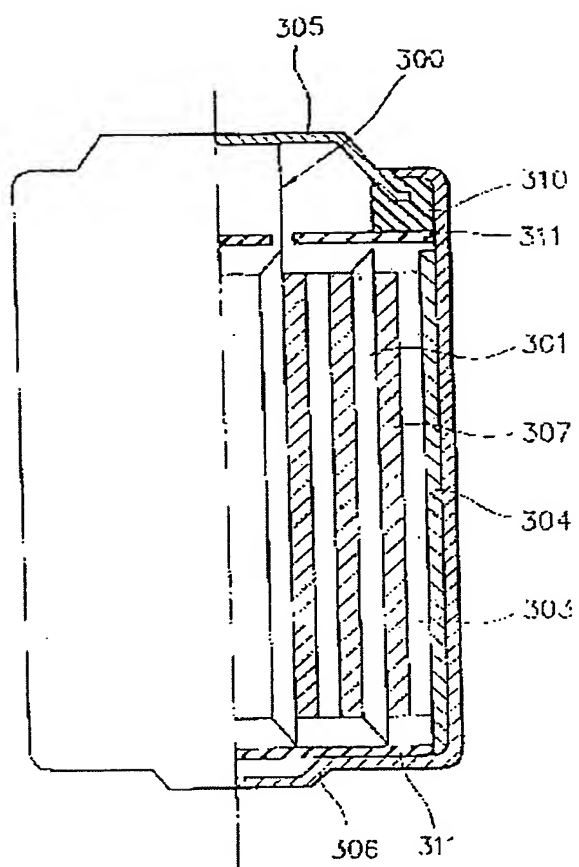


Fig. 4



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**